

"Procédé de traitement par voie chimique d'un milieu liquide chargé en nitrates, dispositif pour traiter un tel milieu liquide et applications"

5 La présente invention concerne un procédé de traitement par voie chimique d'un milieu liquide chargé en nitrates.

L'invention concerne également un dispositif pour traiter un tel milieu liquide et les applications de ce  
10 procédé.

Les effluents liquides résultant du drainage des sols de cultures sont soumis à une réglementation visant à réduire la quantité de polluants contenus dans ces effluents.

15 Parmi ces polluants, les nitrates sont plus particulièrement visés.

Dans le cadre des cultures de tomates hors sol sous serre par exemple, les effluents liquides provenant des eaux de drainage peuvent contenir une concentration en  
20 nitrate allant jusqu'à 3 g/L pour un débit maximum de 31 m<sup>3</sup>/jour/hectare.

Or, le rejet de ces eaux est nuisible pour l'environnement, la concentration en nitrates maximum acceptable pour l'environnement étant, dans le passé,  
25 estimée à 50 mg/L et actuellement à 25 mg/L.

Un traitement biologique de ces effluents est possible mais présente deux inconvénients majeurs, à savoir la présence de composés organiques non facilement biodégradables dans les effluents nécessitant un ajout  
30 significatif de méthanol ainsi que la présence de micro-organismes ce qui est peu souhaitable à proximité du lieu de culture.

Dans ce contexte, l'invention vise un procédé de traitement d'un milieu liquide chargé en nitrates  
35 permettant de réduire la concentration en nitrates et n'entraînant pas la formation d'autres espèces polluantes pouvant nuire à l'environnement. L'invention réside

également dans un dispositif permettant de traiter un milieu liquide chargé en nitrates et dans les applications possibles du procédé de l'invention.

A cet effet, le procédé de l'invention comprend au moins une étape de mise en contact entre du zinc et le dit milieu liquide dont le pH est inférieur à 4.

Dans le procédé de l'invention, il est prévu que le pH du dit milieu liquide soit maintenu fixe par ajustement régulier consistant à ajouter une quantité appropriée d'acide dans le milieu liquide.

De préférence, l'acide utilisé est de l'acide chlorhydrique.

Dans ce cas, l'ajustement de pH peut être effectué au moins toutes les demi-heures pendant la durée du traitement.

De plus, la température du milieu liquide pendant l'étape de mise en contact peut être supérieure à 20°C mais peut également être approximativement de 20°C.

Selon un premier aspect du procédé de l'invention, le zinc est sous forme de poudre.

Dans ce cas, le rapport massique entre le zinc et les nitrates en solution est de préférence d'au moins 5.

De façon préférentielle, le milieu liquide est soumis à une agitation. Dans ce cas, l'agitation peut être réalisée par des pulsations ou des mélangeurs statiques.

Avantageusement, le milieu liquide subit une agitation d'une vitesse d'au moins 0,55 m/s.

Le procédé de l'invention permet de traiter un milieu liquide dont la concentration initiale en nitrates est supérieure à 25 mg/L et également supérieure à 50 mg/L.

Selon un second aspect du procédé de l'invention, le zinc est sous forme de copeaux.

Dans ce cas, il est préférable que les copeaux de zinc soient dégraissés et rincés à l'eau distillée.

Dans ce cas également, il est avantageux que la surface de contact du zinc avec le milieu liquide soit d'au moins  $0,0156 \text{ m}^2/\text{L}$  et plus avantageusement d'environ  $0,25 \text{ m}^2/\text{L}$ .

5 Dans le procédé de l'invention, le milieu liquide peut être constitué par des eaux de drainage dans lesquelles la concentration en nitrates peut être supérieure à  $1 \text{ g/L}$ .

Avantageusement, le débit de circulation du milieu  
10 liquide au contact du zinc est supérieur à  $0,005 \text{ m/s}$  et de préférence d'environ  $0,01 \text{ m/s}$ .

Selon l'invention, le procédé peut comprendre en outre une étape d'électrolyse du milieu liquide.

Cette étape d'électrolyse peut consister à faire  
15 circuler le milieu liquide 68 dans au moins une cellule d'électrolyse 110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f dans laquelle un courant circule entre deux électrodes respectivement anodique 109a, 109b, 109c, 109d et cathodique 108a, 108b, 108c.

20 De préférence, chaque électrode cathodique 108a, 108b, 108c est réalisée par compression de grains de charbons entre deux plaques perforées 116b, 116b' dans lesquels au moins un moyen formant électrode 117 est enfoncé en étant relié au pôle négatif d'un générateur.

25 Très préférentiellement, l'électrode anodique 109a, 109b, 109c, 109d est réalisée par compression de copeaux de zinc entre deux plaques perforées 118a, 118a', 118b, 118b' dans lesquels au moins un moyen formant électrode 119b, 119c est enfoncé en étant relié au pôle positif  
30 d'un générateur.

En outre, il est préférable que le milieu liquide 68 circule dans au moins six cellules d'électrolyse 110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f.

Avantageusement, le pH du milieu liquide est  
35 maintenu supérieur à 5 et de préférence égal à 10 pendant toute la durée de l'étape d'électrolyse.

Le potentiel appliqué entre les électrodes anodique 109a, 109b, 109c et cathodique 108a, 108b, 108c est de préférence d'environ 2 Volts pour un courant compris entre 1,5 et 1,8 Ampères par litre de solution traitée.

5 L'invention concerne également un dispositif de traitement par voie chimique d'un milieu liquide chargé en nitrates comprenant au moins une enceinte de réduction des nitrates 56 comportant une entrée de liquide 57, au moins une couche de zinc 70, 85a, 85b, 85c, 99a, 99b,  
10 99c, 99d, 99e, 99f, 99g, un moyen de circulation du dit milieu liquide 59 à travers la dite couche de zinc et une sortie du milieu liquide 58 de l'enceinte 56.

Avantageusement, l'enceinte de réduction des nitrates 56 est verticalement disposée et comporte au  
15 moins une couche de zinc 70, 85a, 85b, 85c, 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g qui est transversalement disposée sur toute la largeur de l'enceinte 56 et qui est réalisée par compression de copeaux de zinc entre deux plaques perforées 71, 72, 86a, 86a', 86b, 86b', 86c, 86c',  
20 l'entrée de liquide 57 est disposée dans la partie inférieure de l'enceinte 56, la sortie de liquide 58 est disposée dans la partie supérieure de l'enceinte 56 et le dispositif comporte en outre une pompe à recirculation 59 permettant d'assurer la circulation et recirculation du  
25 liquide depuis l'entrée 57 jusqu'à la sortie 58 en traversant toutes les couches de zinc 70, 85a, 85b, 85c, 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g.

De préférence, la hauteur de chaque couche de zinc 70, 85a, 85b, 85c, 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g est  
30 inférieure à 10 cm.

En outre, l'enceinte 56 peut comporter un système d'agitation du liquide 75 permettant d'agiter le liquide circulant dans l'enceinte 56 au-dessus de chaque couche de zinc 70, 85a, 85b, 85c, 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f,  
35 99g en formant une zone d'agitation correspondante 78, 92a, 92b, 92c, 99a1, 99b1, 99c1, 99d1, 99e1, 99f1, 99g1.

De préférence, la vitesse d'agitation du liquide dans chaque zone d'agitation 78, 92a, 92b, 92c, 99a1, 99b1, 99c1, 99d1, 99e1, 99f1, 99g1 est environ de 0,85 m/s.

5       Avantageusement, au moins une zone d'agitation sur deux est reliée à un régulateur de pH.

Dans ce cas, le régulateur de pH peut comporter au moins une sonde 93a, 93b, 93c mesurant le pH dans la zone d'agitation correspondante 78, 92a, 92b, 92c, 99a1, 99b1,  
10   99c1, 99d1, 99e1, 99f1, 99g1, un boîtier de commande 94 et une pompe à circulation d'acide 95.

De préférence, le pH du milieu liquide est maintenu à une valeur inférieure à 6 par le régulateur de pH et très préférentiellement à une valeur comprise entre 2  
15   et 3.

Aussi, la vitesse de circulation du liquide dans l'enceinte 56 est de préférence d'environ 0,01 m/s.

Enfin, l'enceinte 56 comporte avantageusement au moins trois couches de zinc 70, 85a, 85b, 85c, 99a, 99b,  
20   99c, 99d, 99e, 99f, 99g.

Le dispositif de l'invention peut comprendre en outre une enceinte de réduction du zinc 106 dans lequel circule le liquide 68 en sortie de l'enceinte de réduction des nitrates 56.

25       Dans ce cas, l'enceinte de réduction du zinc 106 comprend au moins une cellule d'électrolyse 110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f.

Préférentiellement, chaque électrode cathodique 108a, 108b, 108c des cellules d'électrolyse respectives  
30   110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f est réalisée par compression de grains de charbons entre deux plaques perforées 116b, 116b' et en ce qu'au moins un moyen formant électrode 117 est enfoncé dans les grains de charbon et relié au pôle négatif d'un générateur de  
35   courant.

Très préférentiellement, chaque électrode anodique 109a, 109b, 109c, 109d des cellules d'électrolyse

respectives 110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f est réalisée par compression de copeaux de zinc entre deux plaques perforées 118a, 118a'; 118b, 118b' et en ce qu'au moins un moyen formant électrode 119b, 119c est enfoncé  
5 dans les copeaux de zinc et relié au pôle positif d'un générateur de courant.

Aussi, l'enceinte de réduction du zinc 106 peut comprendre au moins trois cellules d'électrolyse 110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f.

10 De préférence, l'enceinte de réduction du zinc 106 est verticalement disposée et les électrodes anodiques 109a, 109b, 109c, 109d et cathodiques 108a, 108b, 108c formant les cellules d'électrolyse correspondantes 110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f sont transversalement  
15 disposées sur toute la largeur de l'enceinte 106 de façon que tout le liquide circulant dans l'enceinte 106 traverse les cellules d'électrolyse, l'entrée du liquide 111, 115 est disposée dans la partie inférieure de l'enceinte 106, la sortie de liquide 115 est disposée  
20 dans la partie supérieure de l'enceinte 106 et le dispositif de l'invention comporte en outre une pompe à recirculation 113 permettant d'assurer la circulation et recirculation du liquide depuis l'entrée 111, 115 jusqu'à la sortie 112 en traversant toutes les cellules  
25 d'électrolyse 110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f.

L'enceinte 106 peut comprendre en outre un régulateur de pH maintenant le pH du milieu liquide circulant dans l'enceinte de réduction du zinc 106 à une valeur supérieure à 7.

30 Le procédé et le dispositif de l'invention peuvent être utilisés pour traiter tout milieu liquide chargé en nitrates mais également pour traiter les eaux de drainage de cultures.

L'invention sera mieux comprise et d'autres buts, avantages et caractéristiques de celle-ci apparaîtront  
35 plus clairement à la lecture de la description qui suit

et qui est faite au regard des dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 représente l'évolution des concentrations en nitrates dans le milieu liquide en fonction du temps de traitement lorsque de la poudre de zinc est utilisée;

- les figures 2a et 2b représentent l'évolution des concentrations en azote correspondant à un facteur près aux concentrations en nitrates et nitrites dans le milieu liquide en fonction du temps de traitement avec et sans ajustement du pH ;

- les figures 3a et 3b représentent l'évolution des concentrations en azote correspondant à un facteur près aux concentrations en nitrates et nitrites dans le milieu liquide en fonction du temps de traitement selon la fréquence d'ajustement du pH ;

- les figures 4a et 4b montrent l'évolution des concentrations en azote correspondant à un facteur près aux concentrations en nitrates et nitrites dans le milieu liquide en fonction du temps de traitement selon la température du milieu réactionnel;

- la figure 5 représente l'évolution de  $\ln[\text{NO}_2^-]$  en fonction du temps de traitement ;

- la figure 6 représente l'évolution de la concentration en nitrites dans le milieu liquide en fonction du temps de traitement selon la nature des métaux utilisés ;

- la figure 7 représente l'évolution de la concentration en nitrites dans le milieu liquide en fonction du temps de traitement selon la vitesse d'agitation du milieu liquide ;

- la figure 8 représente l'évolution de  $\ln C/\text{Co}$  en nitrites en fonction du temps de traitement selon la vitesse d'agitation du milieu liquide ;

- la figure 9 représente l'évolution de la concentration en nitrites dans le milieu liquide en

fonction du temps de traitement selon le pH du milieu liquide ;

- la figure 10 représente l'évolution de la concentration en nitrites dans le milieu liquide en fonction du temps de traitement selon la masse de poudre de zinc utilisé ;

- la figure 11 représente l'évolution de la concentration en nitrites dans le milieu liquide en fonction du temps de traitement selon que le zinc utilisé est sous forme de poudre ou de copeaux ;

- la figure 12 représente l'évolution de la concentration en nitrites dans le milieu liquide en fonction du temps de traitement lorsque des copeaux de zinc sont utilisés et selon le pH du milieu liquide ;

- la figure 13 représente l'évolution de la concentration en nitrites dans le milieu liquide en fonction du temps de traitement selon la concentration initiale en nitrites ;

- la figure 14 représente l'évolution de la concentration en nitrites dans le milieu liquide en fonction du temps de traitement lorsque le milieu liquide est initialement chargé en nitrates ;

- la figure 15 représente l'évolution de  $\ln C/Co$  en nitrites en fonction du temps de traitement selon les masses et formes de zinc utilisés ;

- la figure 16 représente l'évolution du  $\log d([NO_2^-]/dt)$  en fonction du  $\log (Zn)$  ;

- la figure 17 représente l'évolution de  $\ln d([NO_2^-]/dt)$  en fonction du  $\ln (Zn)$  selon le pH du milieu liquide ;

- la figure 18 représente l'évolution de  $\ln C/Co$  en nitrites en fonction du temps de traitement selon le pH du milieu liquide ;

- la figure 19 représente l'évolution du  $\log d([NO_2^-]/dt)$  en fonction du  $\log (H^+)$  selon le pH du milieu liquide ;



- la figure 20 représente l'évolution du  $\log d([\text{NO}_2^-]/dt)$  en fonction du  $\log (\text{NO}_2^-)$  selon le pH du milieu liquide ;

5 - la figure 21 représente l'évolution du  $\log d([\text{NO}_2^-]/dt)$  en fonction du  $\log (\text{NO}_2^-)$  selon le pH du milieu liquide ;

- la figure 22 représente l'évolution du  $\log d([\text{NO}_2^-]/dt)$  en fonction du  $\log (\text{NO}_2^-)$  à pH 4 ;

10 - la figure 23 représente l'évolution des concentrations en nitrates et en nitrites en fonction du temps de traitement lorsque le milieu liquide est constitué par les eaux de drainage ;

15 - les figures 24a et 24b représentent l'évolution des concentrations en nitrates et en nitrites en fonction du temps de traitement lorsque le milieu liquide est constitué par les eaux de drainage selon la température du milieu réactionnel et lorsque le pH est ajusté toutes les demi-heures ;

20 - les figures 25a et 25b représentent l'évolution des concentrations en nitrates et en nitrites en fonction du temps de traitement lorsque le milieu liquide est constitué par les eaux de drainage selon la température du milieu réactionnel lorsque le pH est ajusté tous les quart d'heures pendant la première heure de traitement  
25 puis toutes les demi-heures ;

- la figure 26 représente l'évolution de la concentration en nitrites en fonction du temps de traitement selon le pH du milieu liquide ;

30 - la figure 27 est une représentation schématique du dispositif de l'invention selon un premier mode de réalisation ;

- la figure 28 représente l'évolution de la concentration en nitrites en fonction du temps de traitement selon le pH et la masse de copeaux de zinc  
35 utilisés lorsque le milieu liquide est traité dans le dispositif de l'invention ;

- la figure 29 représente l'évolution de la concentration en nitrites en fonction du temps de traitement selon le pH et la masse de copeaux de zinc utilisés lorsque le milieu liquide est traité dans le  
5 dispositif de l'invention ;

- la figure 30 représente l'évolution de  $\ln C/Co$  en nitrites en fonction du temps de traitement lorsque le milieu liquide est traité dans le dispositif de l'invention ;

10 - la figure 31 est une représentation schématique du dispositif de l'invention selon un second mode de réalisation ;

- la figure 32 est une représentation schématique du dispositif de l'invention selon un troisième mode de réalisation lorsqu'il comprend également un dispositif de  
15 réduction du zinc ;

- la figure 33 est un agrandissement de la partie cerclée notée XXXIII de la figure 32.

Les conditions expérimentales des résultats  
20 présentés sur les figures 1 à 4 correspondent à l'utilisation d'une solution aqueuse d'un volume de 250 ml contenant des nitrates dans laquelle 10 grammes de zinc sous forme de poudre sont ajoutés.

Le pH initial de la solution de nitrates est de  
25 3,60, ce pH étant obtenu par ajout d'une quantité appropriée d'acide chlorhydrique dans la solution.

De plus, cette solution est soumise pendant toute la durée du traitement à une agitation continue réalisée par un agitateur magnétique.

30 En référence à la figure 1, la courbe 1 représentant l'évolution de la concentration en nitrates dans une solution maintenue à une température de 80°C, diminue depuis une concentration initiale en nitrates de 150 mg/L jusqu'à environ 15 mg/L au bout de 2 heures de  
35 traitement ce qui correspond à un taux de conversion de 90%.

Les résultats présentés sur la figure 1 montrent que les nitrates peuvent être réduits par le zinc en solution.

Les résultats d'une étude paramétrique permettant  
5 de mettre en évidence les paramètres influant sur l'élimination des nitrates par le zinc pour optimiser les conditions de traitement sont présentés sur les figures 2 à 4.

A cet effet, les figures 2 à 4 présentent  
10 l'évolution des concentrations en azote correspondant à un facteur près aux concentrations respectives en nitrates et en nitrites sous forme d'histogrammes.

Plus précisément, les concentrations en nitrates sont obtenues en multipliant la concentration en azote  
15 par quatre et les concentrations en nitrites sont obtenues en multipliant la concentration en azote par trois.

A cet effet, les figures 2a et 2b présentent l'évolution des concentrations en azote lorsque la  
20 solution est maintenue à une température de 80°C et sur lesquels les barres noires 3a, 3b correspondent aux concentrations en nitrates et les barres grises 4a, 4b correspondent aux concentrations en nitrites.

En référence à la figure 2a, il apparaît une faible  
25 réduction de la concentration en nitrates ainsi qu'une faible augmentation de la concentration en nitrites pour une durée de traitement de 2,25 heures.

Dans le cas de la figure 2b, le pH a été maintenu à une valeur inférieure à 6 par ajout d'acide chlorhydrique  
30 dans la solution pendant le traitement. Il apparaît une très nette différence d'efficacité en terme de réduction des nitrates entre les résultats présentés sur la figure 2a et ceux de la figure 2b puisque, dans ce dernier cas, la concentration en nitrates est inférieure à 200 mg/L au  
35 bout de 30 minutes de traitement et est nulle au bout d'une heure de traitement.

En référence à la figure 3a, l'efficacité de traitement en terme de réduction des nitrates en solution est illustrée par les barres noires 5a lorsque le pH de la solution est maintenu à un pH inférieur à 6 par ajustement effectué une fois par heure pendant le traitement et pour une température du milieu réactionnel de 20°C.

Au contraire, en référence à la figure 3b, lorsque cet ajustement de pH est effectué toutes les demi-heures pendant le traitement la concentration de nitrates représentée par la barre noire est nulle au bout d'1 heure de traitement.

Il est ainsi possible d'obtenir une réduction totale des nitrates en un temps court en travaillant à la température ambiante si un ajustement de pH permettant de maintenir la solution à un pH inférieur à 6 est effectué régulièrement pendant le traitement au moins toutes les demi-heures.

Les figures 4a et 4b correspondent à l'évolution des concentrations en nitrates illustrées par les barres noires 7a, 7b, et en nitrites illustrées par la barre grise 8a lorsque le pH de la solution est maintenu à une valeur inférieure à 6 pendant le traitement et pour des températures du milieu réactionnel différentes. Les résultats de la figure 4a correspondant à une température de la solution de 50°C et ceux de la figure 4b c à une température de la solution de 80°C.

Il apparaît que la vitesse de disparition des nitrates est supérieure à la température de 80°C à la vitesse de disparition des nitrates lorsque cette température est maintenue à 50°C.

En effet, au bout de 30 minutes de traitement, la concentration en nitrates est inférieure à 200 mg/L lorsque la température du milieu est de 80°C alors que pour une température de 50°C la concentration en nitrates est quasiment identique à la concentration initiale en

nitrates d'environ 920 mg/L au bout d'une demi-heure de traitement.

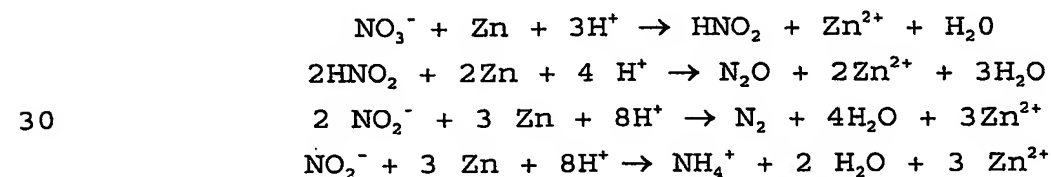
Les résultats présentés sur les figures 2, 3 et 4 mettent en évidence que l'ajustement du pH et plus  
5 généralement l'acidité du milieu réactionnel est un premier paramètre à prendre en considération dans le procédé de l'invention et que la température du milieu réactionnel est également un paramètre influant sur l'efficacité du traitement.

10 Ces résultats montrent également qu'il est possible d'obtenir une réduction satisfaisante des nitrates en solution à température ambiante à condition d'effectuer un ajustement de pH régulier.

Enfin, ces résultats montrent surtout que l'ajout  
15 de zinc dans un milieu liquide chargé en nitrates permet d'obtenir une élimination totale des nitrates pouvant être obtenue en moins d'1 heure de traitement à partir d'une concentration en nitrates de plus de 800 mg/L.

De plus, un dosage par absorption atomique a montré  
20 que dans les conditions décrites précédemment, la concentration en zinc dans la solution après traitement reste inférieure à 5 mg/L.

Il est possible de mettre en équation les réactions mises en jeu par le traitement et faisant intervenir les  
25 nitrates et le zinc, ce dernier intervenant comme réducteur, de la façon suivante :



Conformément aux résultats expérimentaux présentés sur les figures 1 à 4, la réaction d'oxydoréduction  
35 impliquant les nitrates et le zinc en milieu acide entraîne la formation d'acide nitreux et donc de nitrites en solution.

Les réactions précitées d'oxydoréduction sont consommatrices de protons, ce qui est conforme aux résultats précédemment décrits mettant en évidence la nécessité de maintenir un pH acide pour assurer, en un  
5 temps satisfaisant, la réduction totale des ions nitrates en solution.

Ainsi, deux étapes peuvent être considérées à savoir une première étape consistant à transformer les nitrates en nitrites et la seconde consistant à  
10 transformer les nitrites en protoxyde d'azote.

Par conséquent, la réduction des nitrites par le zinc a été étudiée afin de comprendre et d'optimiser la réaction de réduction des nitrates dans sa totalité, d'autant plus que des tests préliminaires ont montré une  
15 différence importante entre les vitesses de réduction des nitrates et des nitrites, la vitesse de réduction des nitrates étant largement supérieure à celle des nitrites.

La méthode utilisée pour doser les nitrites en solution au cours du traitement est un dosage  
20 colorimétrique par spectrophotométrie d'absorption moléculaire.

Cette méthode est normalisée et son principe réside dans la diazotation de l' amino-4-benzènesulfonamide par les nitrites en milieu acide et sa copulation avec le  
25 dichlorure de N-(naphtyl -1) diamino-1, 2 éthane qui conduit à un complexe coloré pourpre pouvant être dosé par spectrophotométrie.

L'équilibre entre les nitrites et les nitrates peut évoluer rapidement, il est donc nécessaire de procéder au  
30 dosage des nitrites le plus tôt possible après le prélèvement en le conservant à 4°C.

En ce qui concerne le mode opératoire, les lectures s'effectuent à la longueur d'onde de 543 nm et les réactifs impliqués sont les suivants :

Acide orthophosphorique (d=1.70) 100ml

Réactifs de diazotation :

- Amino-4-benzènesulfonamide 40g
- 5 - Dichlorure de N-(naphtyl-1) diamino-1, 2 éthane 2g
- Acide orthophosphorique 100ml
- Eau permutée q.s.p 1000ml

Solution mère étalon d'azote nitreux (NO<sub>2</sub>) à 300mg/L

- Nitrite de sodium 492.8mg
- 10 - Eau permutée q.s.p 1000ml

Solution fille étalon d'azote nitreux (NO<sub>2</sub>) à 1mg/l

- dilution 1/100 solution mère

15 La composition des fioles de volume 50 ml utilisées pour les courbes d'étalonnage est présentée dans le Tableau 1 suivant :

Numéro des fioles	T	I	II	III	IV	V	VI
Solution fille étalon à 1mg/l (ml)	0	1	2.5	5	7.5	10	15
Eau permutée (ml)	50	49	47.5	45	42.5	40	35
[N-NO <sup>2-</sup> ] (mg/l)	0	0.02	0.05	0.1	0.15	0.2	0.3
[NO <sup>2-</sup> ] (mg/l)	0	0.07	0.16	0.33	0.49	0.66	0.99

Tableau 1

Le matériel utilisé est le suivant :

- Spectrophotomètre Cary 50 bio, UV visible
- Pipette LABMATE de volume 1000-5000 l pour la  
régulation manuelle du pH et le prélèvement des  
échantillons
- pH-mètre Sartorius Professional Meter PP-15
- Agitateur en Téflon Eurostar digital IK (50-2000  
trs/min)
- Balance sartorius LA 230S
- Régulateur de pH CONSORT R305

Les mesures de réduction des nitrites sont effectuées à partir d'une solution initiale titrée à 1 g/L de nitrites et sont réalisées à partir de nitrite de sodium.

La réduction est effectuée dans un réacteur batch, c'est à dire dans un bécher à température ambiante.

Le volume initial de la solution de nitrites est de 1 litre et le pH a été maintenu constant manuellement tout au long de la réaction par ajout régulier d'acide chlorhydrique 2M.

L'agitation de la solution est réalisée avec un barreau aimanté en téflon et le zinc est ajouté dans la solution de nitrites sous forme de poudre.

Les échantillons d'un volume de 4 ml qui sont prélevés à intervalles réguliers sont filtrés puis dilués par 1000 dans une fiole de 500 ml afin de respecter la gamme étalon ( $[\text{NO}_2]$  de 0 à 1 mg/L).

50 ml sont alors prélevés de cette dernière solution obtenue et sont introduits dans un bécher de 50 ml auquel a été ajouté 1 ml de réactif précédemment décrit.

La figure 5 présente l'évolution linéaire, illustrée par la droite 9, du logarithme népérien de la concentration en nitrites en fonction du temps de traitement exprimé en minutes, lorsque le pH de la solution est maintenu à 5 pour une masse de zinc de 10 g.



Il apparaît que la cinétique de réduction des nitrites à un ordre partiel de 1 par rapport aux nitrites, l'équation de la droite étant de  $y = 0,4469 x + 7,5918$ .

5 A partir de cette droite 9, il est possible de calculer  $K'$  dans l'équation suivante:

$$v \text{ (vitesse de réaction)} = k' [\text{NO}_2]$$

D'après les résultats illustrés sur la figure 5,  $k'$  est égal à  $-0,4469 \text{ min}^{-1}$ .

10 La Figure 6 présente l'évolution de la concentration en nitrates exprimée en mg/L en fonction du temps de traitement exprimé en minutes pour trois métaux de natures différentes qui sont ajoutés dans la solution de nitrites dans des proportions stoechiométriques.

15 La courbe 10 représente l'évolution de la concentration en nitrites lorsque 10 g de poudre de zinc sont ajoutées dans la solution de nitrites, la courbe 11 représente l'évolution de la concentration en nitrates lorsque 8,54 g de poudre de fer sont ajoutées à la  
20 solution de nitrites, et enfin la courbe 12 illustre l'évolution de la concentration en nitrites lorsque 4,13 g de poudre d'aluminium sont ajoutés dans la solution.

Dans le cas de l'aluminium, il n'apparaît aucune  
25 diminution de la concentration en nitrites au cours du traitement et dans le cas du fer, bien que la concentration en nitrites diminue, cette concentration reste très supérieure à celle obtenue lorsque l'on ajoute du zinc.

30 Ces résultats confirment la potentialité réductrice inattendue du zinc sur les nitrites puisque avec l'aluminium il semble qu'aucune réduction des nitrates n'apparaît au bout d'une heure de traitement malgré un potentiel standard de réduction plus fort que le zinc  
35 ( $E^\circ(\text{Zn}) = -0,763 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$ ) alors que pour le fer de potentiel standard intermédiaire ( $E^\circ(\text{Fe}) = -0,44$

V), il apparaît une faible réduction des nitrates bien inférieure à celle obtenue avec le zinc.

Les figures 7 et 8 représentent respectivement l'évolution de la concentration en nitrites et du  
5 logarithme népérien de  $C/C_0$  en nitrites en fonction de la durée du traitement exprimée en minutes selon la vitesse d'agitation de la solution traitée.

La courbe 13 de la figure 7 correspond à une agitation de 0,55 m/s, la courbe 14 correspond à une  
10 agitation de 0,825 m/s et la courbe 15 correspond à une vitesse d'agitation de 1,1 m/s.

On constate que la vitesse d'agitation influe considérablement sur la cinétique de réduction et qu'une vitesse minimum de 0,825 m/s est préférable pour ne pas  
15 limiter la vitesse de réaction.

En considérant que le procédé de réduction des nitrites comprend trois étapes, à savoir le transfert des nitrites vers la surface métallique, la réaction à la surface et le transfert des produits vers le volume du  
20 liquide, et que cette dernière étape peut être négligée si on considère que la totalité des nitrites est transformée en azote, le transfert des nitrites vers la surface active est un processus purement physique basé sur le gradient de concentration comme force motrice et  
25 l'équation de base est la suivante:

$$\frac{dC}{dt} = KA\Delta C$$

L'équation peut être facilement intégrée pour  
30 obtenir le résultat suivant:

$$\ln \frac{C}{C_0} = KA t$$

Le coefficient de transfert de masse - K va  
35 dépendre des conditions hydrodynamiques et donc notamment de la vitesse d'agitation du milieu liquide.

Les résultats présentés sur la figure 8 sont conformes aux résultats de la figure 7 mais exprimés de façon à mettre en évidence la variation du coefficient de transfert de masse puisque la droite 16 de la figure 8 correspondant à une vitesse d'agitation de 0,55 m/s a pour équation  $y = -0,1309x + 0,8922$ , la droite 17 correspondant à une vitesse d'agitation de 0,825 m/s a pour équation  $y = -0,4826x + 0,8265$  et la courbe 18 correspondant à une vitesse d'agitation de 1,1 m/s a pour équation  $y = 0,4554x + 0,5543$ .

Il apparaît que les résultats obtenus pour une vitesse d'agitation de 0,825 m/s et de 1,1 m/s sont quasiment identiques.

Cela peut être expliqué par le fait que l'on vient de dépasser la vitesse minimale de mise en suspension totale qui peut être estimé approximativement à 0,84 m/s (0,85 m/s pour les particules ayant un diamètre de 70 microns), la vitesse minimale pour les particules de 500 microns pouvant être estimée à 12 m/s ce dont il résulte que ces particules resteront dans le fond du bécher avec un certain mouvement.

Une fois la totalité de la surface de zinc disponible, il n'apparaît aucune évolution dans le comportement du système, c'est-à-dire entre les résultats obtenus à 0,825 m/s et à 1,1 m/s, ce qui laisse imaginer que le paramètre clé est la surface du contact de zinc disponible et que, par conséquent, turbuliser l'écoulement à partir d'un certain seuil n'apporte rien en terme d'efficacité du procédé.

La figure 9 illustre l'évolution de la concentration en nitrites en fonction du temps de traitement exprimé en minutes selon le pH de la solution.

Sur cette figure, la courbe 19 correspond à un pH égal à 11, la courbe 20 correspond à un pH = 8 et la courbe 21 à un pH égal à 5.

Ces résultats confirment que la réduction des nitrites par le zinc est plus rapide à pH acide et permet

d'obtenir un taux de conversion des nitrites de 100% pour des temps de réaction relativement courts, c'est-à-dire de l'ordre de 16 minutes.

En revanche, lorsque le pH est supérieur à 6, la  
5 vitesse de réaction de réduction des nitrites est considérablement diminuée, ce ralentissement pouvant s'expliquer par la diminution du nombre de protons en solution mais également par la formation d'un précipité d'hydroxyde de zinc qui se dépose sur la poudre de zinc  
10 et réduit considérablement la surface d'échange alors que cette dernière est un paramètre important dans le procédé de l'invention.

La figure 10 présente à cet effet l'évolution de la concentration en nitrites en fonction du temps de  
15 traitement exprimé en minutes pour différentes masses de poudre de zinc, et donc pour différentes surfaces d'échange, dans la solution de nitrites.

La courbe 22 correspond à une masse de zinc de 5g, et la courbe 23 correspond à une masse de zinc de 10g.

20 Il apparaît que plus la masse de zinc ajoutée en solution est élevée, plus le temps nécessaire à la réduction totale des nitrites diminue ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de la surface de contact entre le zinc et la solution aqueuse de nitrites.

25 Il est intéressant industriellement de travailler avec des copeaux de zinc au lieu de la poudre de zinc, ce qui permet notamment d'éviter la présence de particules de zinc en suspension dans la solution à traiter.

Cependant, lors de l'utilisation de copeaux de zinc  
30 il est préférable que ces copeaux contiennent 5% d'impuretés et souillés par la graisse soit dégraissés et rincés à l'eau déminéralisée.

Les expériences menées avec les copeaux de zinc et dont les résultats sont présentés ci-après consistent à  
35 ajouter les copeaux de zinc dans un volume de 1,5 litres d'une solution de nitrites et de réaliser l'agitation de

la solution de nitrites par un agitateur mécanique muni d'un mobile en Téflon.

La figure 11 illustre la comparaison entre l'évolution de la concentration en nitrites exprimée en mg/L en fonction du temps de traitement exprimé en minutes lorsque le zinc est utilisé sous forme de poudre et celle lorsque le zinc est utilisé sous forme de copeaux pour un pH maintenu constant à 5 pendant toute la durée de l'expérience dans la solution, la vitesse d'agitation de cette solution étant de 1,1 m/s.

La courbe 24 correspond à l'utilisation de copeaux de zinc pour une surface d'échange de 0,04 m<sup>2</sup> et la courbe 25 correspond à l'utilisation de poudre de zinc pour une surface d'échange de 4,14 m<sup>2</sup>.

A partir de ces deux courbes, il apparaît que la réduction des nitrites est plus lente avec les copeaux de zinc ce qui peut s'expliquer par la diminution de la surface d'échange qui est environ 100 fois plus faible dans le cas des copeaux comparés au cas de la poudre.

Cependant, la diminution de la surface d'échange résultant de l'utilisation de copeaux de zinc peut être compensée par un abaissement du pH comme le montre les résultats présentés sur la figure 12.

Sur cette figure, qui représente l'évolution de la concentration en nitrites en fonction du temps de traitement exprimé en minutes, la courbe 26 correspond à un pH de la solution maintenu à 5, la courbe 25 correspond à un pH de la solution maintenu à 4, la courbe 24 correspond à un pH de la solution maintenu à 3 et la courbe 23 à un pH de la solution maintenu à 2.

Il résulte de ces résultats qu'en utilisant des copeaux de zinc avec une surface d'échange de 0,04 m<sup>2</sup> seulement par litre de solution et pour une vitesse d'agitation de 1,375 m/s, il est possible à pH 2 d'obtenir une réduction totale des ions nitrites dans une solution de concentration initiale en nitrites de 1 g/L en un temps de traitement de 80 minutes avec une

consommation totale en acide chlorhydrique à 2M de 97 ml qui a permis de maintenir le pH à sa valeur initiale pendant toute la durée du traitement.

5 L'augmentation de la vitesse de réaction avec la diminution du pH de la solution des nitrites est conforme aux résultats précédemment obtenus avec la poudre de zinc et une solution chargée en nitrates.

10 D'autre part, la vitesse de réduction des nitrites est quasiment identique quelle que soit la concentration initiale en nitrites comme le montrent les résultats présentés sur la figure 13 qui représente l'évolution de la concentration en nitrites en fonction du temps de traitement exprimé en minutes, sur laquelle la courbe 29 correspond à l'utilisation d'une solution de nitrites de 15 concentration initiale en nitrites de plus de 2000 mg/L la courbe 28 à une concentration initiale en nitrites d'environ 1500 mg/L et la courbe 27 à une concentration initiale en nitrites de 1000 mg/L.

20 Les courbes 27 à 29 correspondent à des traitements effectués à un pH 2 ajusté pendant toute la durée du traitement, avec une masse de copeaux de 15,79 g correspondant à une surface d'échange de 0,04 m<sup>2</sup> par litre de solution et à une vitesse d'agitation de 1,375 m/s. D'après les résultats de la figure 13, quelle que soit la 25 concentration initiale de nitrites, la réduction totale des nitrites en solution est obtenue en un temps de traitement approximativement identique de 60 minutes.

Des essais avec les copeaux de zinc ont également été menés à partir d'une solution chargée en nitrates de 30 concentration initiale de 1 g/L et préparée à partir de nitrate de potassium.

La réduction est effectuée dans un réacteur batch dans lequel 15,79 grammes de copeaux de zinc sont ajoutés dans la solution de nitrate d'un volume de 1 litre.

35 Le pH est maintenu constant manuellement à une valeur de 2 pendant toute la durée du traitement par ajout régulier d'acide chlorhydrique 2M.

Le traitement est effectué à température ambiante et la figure 14 présente l'évolution de la concentration en nitrites dans la solution de nitrates en fonction du temps de traitement exprimé en minutes.

5 D'après les résultats de la figure 14, la concentration en nitrites pendant les 25 premières minutes de traitement augmente pour atteindre une concentration maximum d'environ 280 mg/L puis pour aboutir après 75 minutes de traitement, à une  
10 concentration réduite en nitrites de 0,5 mg/L.

Une mesure complémentaire de la concentration en nitrates après 75 minutes de traitement montre une concentration finale en nitrates de 0 mg/L.

Ces résultats confirment la réduction des nitrates  
15 et des nitrites par ajout de copeaux de zinc dans une solution de nitrates à température ambiante et à pH acide.

Les figures 15 à 22 illustrent des résultats expérimentaux permettant expliquer les phénomènes induits  
20 par la présence de zinc dans une solution de nitrates et pour mettre en évidence les paramètres impliqués dans les réactions de réduction.

En effet, la cinétique de réduction dépend directement des réactions à la surface du zinc mais  
25 également des phénomènes de transfert des ions nitrites vers le zinc.

Lorsque la vitesse de mise en suspension totale des particules de zinc, dans le cas de l'utilisation de poudre de zinc, est atteinte, le transfert des ions  
30 nitrites dans le liquide vers le zinc est limité par la diffusion. Le flux transféré s'écrit de la manière suivante:

$$35 \quad N = \frac{dC}{dT} = K \cdot S \cdot \Delta C \quad \Rightarrow \quad \int_{C_0}^C \frac{dC}{C - C_0} = \int_0^t K \cdot S \cdot dt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{C}{C_0} = K \cdot S \cdot t$$

La figure 15 représente l'évolution de  $\ln (C/Co)$  en fonction du temps de traitement exprimé en secondes pour des masses et des formes de zinc différentes, à savoir poudre et copeaux, et donc des surfaces de contact 5 différentes.

La droite 30 de la figure 15 correspond à l'utilisation de copeaux de zinc pour une surface de contact de  $0,004 \text{ m}^2$ , la droite 31 correspond à l'utilisation de poudre de zinc pour une surface de 10 contact de  $2,07 \text{ m}^2$  et la droite 32 illustre les résultats obtenus avec de la poudre de zinc pour une surface de contact de  $4,14 \text{ m}^2$ .

La pente de chaque droite représente le produit  $K \times S$  qui peut permettre de déterminer  $K$  à condition de 15 pouvoir déterminer la surface.

Lorsque le zinc est utilisé sous forme de poudre, les calculs de surface sont approximatifs du fait que cette poudre est constituée d'un mélange de particules sphériques de diamètre compris entre 10 et 500 20 micromètres.

L'estimation de la surface est basée sur le diamètre médian donné par le granulomètre.

Pour les copeaux, l'estimation de la surface est faite à partir de mesures de surface et de pesée.

25 En considérant que l'on se trouve en régime d'agitation correcte, il est possible de faire une première estimation des coefficients de transfert de matière comme présenté sur le Tableau 2 suivant.

30

	Masse Zinc (g)	Surface d'échange ( $\text{m}^2$ )	$K.S$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$K$ ( $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )
Poudre	5	2,07	$2.5.10^{-3}$	$1,208.10^{-3}$
	10	4,14	$7.10^{-3}$	$1,691.10^{-3}$
Copeaux	15.79	0,00395	$5.10^{-6}$	$1.266.10^{-3}$

Tableau 2

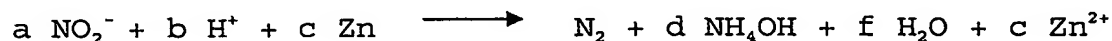


D'après ces résultats, le coefficient de transfert pour les copeaux est très proche de celui obtenu avec de la poudre ce qui implique que les conditions hydrodynamiques sont comparables et que l'on peut ainsi  
 5 considérer que les effets observés ne sont uniquement dus qu'à la cinétique chimique.

En ce qui concerne la réaction de réduction des nitrites à la surface du zinc, cette réaction est hétérogène, irréversible et notamment caractérisée par un  
 10 dégazage d'azote. Les ordres partiels par rapport à chaque constituant correspondent au coefficient stoechiométrique.

Il est donc nécessaire de déterminer les ordres partiels par rapport à chaque constituant et il suffit  
 15 pour cela d'isoler chaque constituant conformément à la méthode d'isolement d'Ostwald qui consiste à mettre un large excès de tous les réactifs par rapport à chaque constituant étudié.

La réaction de base tenant compte de toutes les  
 20 interactions possibles peut être présentée de la façon suivante:



25 Dans cette équation il n'est pas tenu compte de la formation possible mais non démontrée de NOx.

La vitesse de réaction des nitrites peut être exprimée de la façon suivante:

$$30 \quad -\frac{d[\text{NO}_2^-]}{dt} = k [\text{NO}_2^-]^a \text{Zn}^c [\text{H}^+]^b = k' [\text{NO}_2^-]^a \quad \text{avec } k' = k \text{ Zn}^c [\text{H}^+]^b$$

En réalisant des expériences avec des concentrations constantes pour les constituants autres que les nitrites, il est possible de déterminer l'ordre  
 35 partiel par rapport aux nitrites.

En ce qui concerne l'étude pour le zinc, comme la réaction à la surface est hétérogène, la comparaison doit être effectuée en utilisant un seul type de zinc et en considérant que la surface de zinc disponible est proportionnelle à la masse de zinc.

Les essais ont été réalisés avec de la poudre de zinc de concentration 5 g/L et 10 g/L pour deux pH différents respectivement de 4 et de 5.

Les résultats sont présentés sur la figure 16 sur laquelle la droite 33 représente l'évolution du  $\log d[\text{NO}_2]/dt$  en fonction du  $\log (\text{Zn})$ .

Ces résultats devraient montrer une légère différence au niveau de l'ordonnée à l'origine mais des faibles concentrations en protons ont une incidence insignifiante.

L'ordre partiel avec les copeaux de zinc à pH 2 et pH 3 a également été étudié et les résultats sont présentés sur la figure 17 sur laquelle comme pour la figure 16 le  $\log d[\text{NO}_2]/dt$  est exprimé en fonction du  $\log (\text{Zn})$  et sur laquelle la droite 34 correspond à un pH de 3 et la courbe 35 correspond à un pH de 4.

A partir de ces résultats représentant la vitesse de réduction des nitrites en fonction du pH pour une même masse de zinc, on trouve  $c=0,744$  et  $k'=0,093$ .

L'ordre partiel par rapport aux nitrites avec les copeaux de zinc varie légèrement selon le pH mais on donne une moyenne de 0,749 ce qui est en accord avec le résultat précédent. Bien entendu, on ne retrouve pas cette même constante pour les deux pH étudiés.

En ce qui concerne l'étude pour le pH, cette étude a été effectuée successivement avec de la poudre de zinc et des copeaux de zinc.

Les résultats sont représentés sur la figure 18 qui exprime l'évolution de  $\ln (C/\text{Co})$  en nitrites en fonction du temps de traitement et sur laquelle la courbe 36 correspond à un pH de 5, la courbe 37 correspond à un pH

de 4, la courbe 38 correspond à un pH de 3 et enfin la courbe 39 correspond à un pH de 2.

Le calcul de l'équation de ces courbes montre que les corrélations  $\ln(C/Co) = f(t)$  ne sont pas des droites  
5 et que par conséquent, à partir de cette première approximation et en utilisant la théorie de Van't Hoff, la réaction ne peut pas avoir un ordre partiel de 1 par rapport aux protons.

De plus, il apparaît une différence flagrante de  
10 comportement du système entre un pH de 2 et un pH de 4 et 5 et ce, conformément à ce qui est représenté sur la figure 19 sur laquelle la courbe 40 représente la vitesse de réduction des nitrites en fonction du  $\log [H^+]$  pour des pH de X et la courbe 41 correspond à des pH X.

15 La différence de comportement pour ces deux gammes de pH provient de mécanismes réactionnels différents et doit mener à des proportions différentes entre les produits de la réaction.

En fait, le système évolue progressivement d'un  
20 mécanisme vers un autre avec un changement important aux alentours d'un pH de 4.

En ce qui concerne l'étude pour les nitrites, des essais concernant l'ordre partiel pour les nitrites ont été menés en deux parties pour deux pH différents.

25 La figure 20 représente l'évolution du  $\log d[NO_2]/dt$  en fonction du  $\log [NO_2]$  pour 2 pH différents, à savoir un pH de 2 comme illustré par la courbe 42 et un pH de 3 comme illustré par la courbe 43.

A partir de cette évaluation de l'ordre partiel par  
30 rapport aux protons à pH bas, il apparaît qu'en augmentant le pH, l'ordre partiel par rapport aux nitrites diminue.

Dans le même temps, l'analyse du mécanisme réactionnel suggère la formation d'ammonium dont la  
35 concentration augmente avec la diminution du pH.

En effectuant des analyses pour l'azote Kjeldahl, cette supposition a été confirmée et les résultats réels

sont légèrement inférieurs aux prévisions théoriques, c'est-à-dire d'approximativement de -15%.

Cette différence est probablement due à un stripping partiel d'ammoniaque entre le moment de la prise d'échantillon et le moment du dosage.

La figure 21 illustre les résultats obtenus dans les mêmes conditions expérimentales que celles dont les résultats sont représentés en figure 20, mais sur laquelle la courbe 44 correspond à un pH de 4 à un pH de 5.

Il apparaît d'après ces résultats que lorsque le pH est supérieur à 3,5-4, le changement de mécanisme se produit et l'ordre partiel pour les nitrates se rapproche de nouveau de celui obtenu à pH = 2, mais les conditions n'étant pas les mêmes, on ne retrouve pas le même mécanisme.

En outre, il a été décelé moins d'ammonium dans la solution traitée ce qui peut être attribué, d'une part au mécanisme réactionnel dans lequel une partie de l'ammonium est utilisé pour réduire les nitrites en utilisant le zinc comme catalyseur, et d'autre part au stripping de l'ammoniaque qui s'accélère avec le passage vers des pH neutres.

De plus, l'utilisation des copeaux de zinc change la donne puisque la faible surface de contact ne permet pas au zinc de jouer le double rôle de réducteur et de catalyseur.

La figure 22 sur laquelle la courbe 46 représente l'évolution de l'ordre partiel par rapport aux nitrites avec des copeaux de zinc à pH 4 met en évidence, de par la dispersion des points observés sur cette figure, le changement de priorité en fonction de la concentration des produits intermédiaires, à savoir  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NH}_4^+$ .

Cette étude sur la cinétique chimique illustrée par les figures 15 à 22 montre que plus le pH est acide, plus la réduction est rapide mais que dans le même temps, on

favorise fortement la formation d'ammonium et davantage d'acide est consommé.

La possibilité d'accélérer la réaction tout en diminuant la formation de ce produit réside dans  
5 l'utilisation d'une surface de contact plus importante lors de l'utilisation de copeaux de zinc.

Si cette étude sur l'ordre partiel met en évidence des paramètres clés dans la réaction de réduction, ces tests sont tous effectués sur des solutions fabriquées à  
10 partir de nitrate et de nitrite de sodium.

C'est pourquoi, des tests de réduction des nitrites et des nitrates dans des eaux de drainage contenant une forte proportion de nitrates mais contenant également une multitude d'autres éléments chimiques sont effectués et  
15 les résultats de ces tests sont présentés ci-après.

Il convient en effet de vérifier si la réduction des nitrates par le zinc est assurée en présence d'autres composés minéraux susceptibles d'être également réduits tels que les sulfates, et les phosphates ou d'autres  
20 éléments pouvant limiter la réduction des nitrates et des nitrites par un dépôt à la surface du zinc.

Les eaux de drainage traitées présentent une concentration en nitrate de 1,99g/L.

Ces eaux de drainage sont traités par ajout de 10 g  
25 de poudre de zinc dans un volume de 250 ml d'eau de drainage à une température d'environ 20°C, sous agitation magnétique et à un pH initial de 3,6 obtenu par ajout d'acide chlorhydrique.

La figure 23 illustre les résultats obtenus en  
30 terme de concentration en nitrates présentée sous forme d'histogrammes dans lesquels les barres noires 46 correspondent à la concentration en nitrates et les barres grises 47 correspondent à la concentration en nitrites.

35 On constate que la réduction totale des nitrates et nitrites présents dans les eaux de drainage est atteinte après 3 heures de traitement.

Ce temps de réduction est quelque peu augmenté par rapport au temps de réduction des nitrates et nitrites dans une solution artificielle chargée en nitrates ce qui peut s'expliquer par la présence de composés perturbateurs présents dans les eaux de drainage.

Les figures 24a et 24b montrent l'influence de la température de traitement sur le temps de réduction des nitrates et des nitrites dans les eaux de drainage pour un pH ajusté toutes les demi-heures et maintenu de cette façon à une valeur inférieure à 6 par ajout régulier d'acide chlorhydrique.

Sur les figures 24a et 24b, les concentrations en nitrates sont représentées par les barres noires respectives 48a, 48b et les concentrations en nitrites sont représentées par les barres grises respectives 49a, 49b.

La figure 24a correspond à une température du milieu réactionnel de 20°C et la figure 24b correspond à une température du milieu réactionnel 80°C.

Comme dans le cas d'une solution artificielle de nitrates, une élévation de la température du milieu réactionnel permet de diminuer le temps de réaction, ce dernier ayant été réduit d'approximativement 3 heures en travaillant à 80°C par rapport aux résultats obtenus à 20°C.

Comme pour une solution artificielle de nitrates, l'ajustement régulier du pH du milieu réactionnel reste un paramètre important permettant de diminuer le temps de réaction mais également d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats.

A cet effet, les figures 25a et 25b mettent en évidence l'importance de l'ajustement régulier du pH lors de la réduction des nitrates et nitrites dans les eaux de drainage.

La figure 25a représente les résultats obtenus en terme de concentration en nitrates représentés par les barres noires 50a et en terme de concentration en

nitrites représentés par les barres grises 51a, lorsque la température du milieu réactionnel est de 20°C et que le pH est ajusté à une valeur inférieure à 6 tous les quart d'heure pendant la première heure de traitement puis toutes les demi-heures après la première heure de traitement.

La figure 25b représente quant à elle l'évolution de la concentration en nitrates représentée par les barres noires 50b et l'évolution de la concentration en nitrites représentée par les barres grises 51b lorsque la température du milieu réactionnel est de 80°C pour un ajustement de pH identique à celui correspondant aux conditions expérimentales de la figure 25a.

Une fois encore, on constate une amélioration de l'efficacité de traitement lorsque la température du milieu réactionnel augmente et on constate également, en comparant les résultats de la figure 25a avec ceux de la figure 24a et en comparant les résultats entre la figure 25b et la figure 25a, que plus le pH est ajusté régulièrement pendant le traitement, plus la réduction des nitrates et des nitrites est élevée.

Ces résultats sont tout à fait conformes avec ceux obtenus à partir d'une solution artificielle de nitrates.

La figure 26 montre l'évolution de la concentration en nitrites dans les eaux de drainage lorsque 15,79 g de copeaux de zinc sont ajoutés à une solution de 1 litre constituée d'eaux de drainage pour un pH maintenu constant manuellement par ajout régulier d'acide chlorhydrique 2M et pour une vitesse d'agitation de 1,37 m/s.

Les courbes 52, 53 et 54 de la figure 26 correspondent respectivement à un pH de la solution maintenu à 4,3 et 2 pendant toute la durée du traitement.

D'après ces résultats, il apparaît que les vitesses de formation et de réduction des nitrites en solution varient avec le pH et que lorsque le pH diminue ces vitesses augmentent.

Il apparaît également que la concentration maximum en nitrites au cours du traitement est inférieure lorsque le pH est maintenu à 2 par rapport à un pH maintenu à 3.

Ces résultats vont dans le même sens que les  
5 résultats obtenus avec la poudre de zinc puisque à pH 2, et comme représenté sur la figure 26, le rendement de conversion des nitrites est de 100% au bout de 75 minutes, et que de plus, la concentration en nitrates au bout de 75 minutes de traitement qui a été mesurée est de  
10 1,78 mg/L, cette dernière valeur respectant largement les normes de rejet en vigueur.

On attribue le ralentissement de la réaction de réduction des nitrates et des nitrites par rapport à la solution artificielle à la présence de sulfates et de  
15 phosphates qui participe dans les eaux de drainage aux réactions induites.

En référence à la figure 27, le dispositif de l'invention 55 selon un premier mode de réalisation comporte une première enceinte de traitement 56 en acier  
20 inoxydable d'un volume de 40 litres et d'un volume utile de 36 litres dont la partie inférieure comporte une entrée de liquide 57 et dont la partie supérieure comporte une sortie de liquide 58.

Une pompe à recirculation 59 permet d'assurer la  
25 circulation du liquide dans l'enceinte 56 à un débit d'environ 600 L/h depuis l'entrée de liquide 57 jusqu'à la sortie de liquide 58 depuis laquelle le liquide circule dans un premier conduit 66 jusqu'à une première vanne trois voies 65 qui permet, soit d'évacuer le  
30 liquide traité 68 contenu dans l'enceinte 56 en le faisant circuler dans un deuxième conduit 69, soit de faire circuler le liquide dans un troisième conduit 67 jusqu'à la pompe 59.

Depuis la pompe 59, le liquide circule alors dans  
35 un quatrième conduit 64 jusqu'à une deuxième vanne trois voies 60 puis dans un cinquième conduit 63 jusqu'à l'entrée de liquide 57.



Le remplissage de l'enceinte 56 en début de traitement s'effectue en faisant circuler le liquide à traiter 61 dans un sixième conduit 62 puis dans le cinquième conduit 63 via la deuxième vanne trois  
5 voies 60.

Dans la première enceinte de traitement 56, une couche de zinc 70 d'une hauteur d'environ 10 cm réalisée par compression de copeaux de zinc 70a entre deux plaques perforées 71, 72, est disposée transversalement dans la  
10 partie basse de la première enceinte 56 sur toute la largeur de l'enceinte 56 de façon que tout le liquide circulant dans l'enceinte traverse la couche de zinc 70.

L'agitation du milieu liquide dans l'enceinte 56 est assurée par un agitateur 73 comportant une tige  
15 verticale 74 dont la rotation est assurée par un moteur 75 à laquelle cette tige 74 est reliée et deux mobiles d'agitation 76,77 solidaires de la tige verticale 74 et respectivement disposées en dessous et au dessus de la couche de zinc 70 en définissant des  
20 première 78 et deuxième 79 zones d'agitation du liquide.

La vitesse d'agitation maximale de l'agitateur 73 dans le dispositif de l'invention selon le premier mode de réalisation est de 0,84 m/s.

Le pH de la première zone d'agitation 78 est  
25 contrôlé par une sonde pH 80 traversant l'enceinte 56 au niveau de la zone 78 et est ajusté par un moyen d'ajustement du pH 81 permettant d'ajouter de l'acide chlorhydrique à 35% en masse dans le liquide circulant dans l'enceinte 56.

30 Ainsi, le milieu liquide à traiter circule au moins une fois dans l'enceinte 56 en traversant la couche de copeaux de zinc 70a et en étant soumis à une agitation permanente et à une régulation de pH.

La figure 28 illustre les résultats obtenus en  
35 terme de concentration en nitrites lorsqu'une solution de concentration initiale en nitrates est de 2 g/L est

traité dans le dispositif 55 représenté en figure 27 avec un débit de 1500 l/h assuré par la pompe 59.

La courbe 82 correspond à un traitement durant lequel le pH est maintenu à 2 et dans lequel 6000 g de copeaux de zinc sont utilisés pour réaliser la couche de zinc 70.

La courbe 83 correspond quant à elle à un traitement dans lequel le pH est maintenu à 3 et dans lequel 5000 g de copeaux de zinc sont utilisés pour réaliser la couche de zinc 70.

On constate que la réduction totale des nitrites est obtenue à pH 2 pour une masse de zinc de 6000 g au bout de 90 minutes de traitement.

Conformément à la courbe 83, en maintenant le pH de la solution à 3 avec une masse de zinc de 5000 g, le pic de nitrites formé présente un décalage d'environ 100 minutes par rapport au pic de nitrites de la courbe 82.

L'augmentation de la masse de zinc basée sur un rapport surface de zinc disponible/volume de liquide traité permettrait d'augmenter plus encore l'efficacité de traitement.

La figure 29 illustre l'évolution et la concentration en nitrites dans les eaux de drainage de concentration initiale en nitrates de 1,99 g/L lorsque ces eaux de drainage circulent dans le dispositif de l'invention 55 représenté sur la figure 27 et pour un débit de circulation du liquide dans l'enceinte 56 de 360 l/h.

En référence à la figure 29, la courbe 84 correspond à un pH maintenu à 3 pour une masse de zinc de 6000 g, la courbe 85 correspond à un pH maintenu à 3 pour une masse de zinc de 758 g, la courbe 86 correspond à un pH maintenu à 3 pour une masse de zinc de 1516 g, la courbe 87 correspond à un pH maintenu à 3 pour une masse de zinc de 378 g et enfin la courbe 88 correspond à un pH maintenu à 2 pour une masse de zinc de 6000 g.

Il apparaît, d'après ces courbes, que l'augmentation de la masse de zinc et la diminution du pH permettent d'augmenter l'efficacité de traitement.

En effet, à un pH de 2 et pour une masse de zinc de 5 6000 g, comme illustré par la courbe 88, un traitement de 105 minutes permet d'obtenir des eaux de drainage de concentration nulle en nitrites et de concentration en nitrates mesurée de 27 mg/L, soit sous le seuil de 50 mg/L.

10 Par conséquent, le dispositif de l'invention permet à partir d'eaux de drainage chargés à environ 2 g/L en nitrates de réduire la quasi-totalité des nitrates par obtention d'une concentration finale en nitrates de moins de 30 mg/L tout en éliminant totalement les nitrites  
15 formés au cours de la réaction de réduction des nitrates par le zinc.

Le tableau 3 présente la surface d'échange entre le zinc et la solution lorsque des copeaux de zinc sont utilisés et ce comparativement à l'utilisation de la  
20 poudre de zinc.

Type	Quantité	Surface totale (m <sup>2</sup> )	Surface par litre (m <sup>2</sup> /l)	KA
Poudre	10g	4,14	4,14	0,414
Copeaux de zinc	378g	0,624	0,0156	0,0037
	758g	1,248	0,0312	0,0075
	1516g	2,504	0,0626	0,015
	6000g	10	0,25	0,06

Tableau 3

La figure 30 représente l'évolution de Ln de (C/Co)  
25 en nitrites par rapport au temps de traitement exprimé en minutes et l'équation de la droite 88 obtenue de la Figure 9, qui est de  $y = -0,0523 x - 1,3604$ , permet de calculer le coefficient d'échange dans le dispositif de l'invention qui est de 0,006 kg/m<sup>2</sup>s.

La figure 31 représente le dispositif 55 de l'invention selon un second mode de réalisation dans lequel le système d'entrée et de sortie du liquide de l'enceinte 56 ainsi que le système de recirculation du  
5 liquide dans l'enceinte 56 impliquant l'entrée de liquide 57, la sortie de liquide 58, les deux vannes trois voies 60, 65 et la pompe 59 sont identiques à ceux du dispositif de l'invention selon le premier mode de réalisation représenté sur la figure 27 ainsi que le  
10 système de remplissage et de vidage de l'enceinte 56.

Le dispositif représenté en figure 31 comporte trois couches de zinc transversales 85a, 85b, 85c d'une hauteur inférieure à 10 cm régulièrement répartis sur toute la hauteur de l'enceinte 56 de façon que tout le liquide  
15 circulant dans l'enceinte 56, circule à travers les trois couches de zinc 85a, 85b, 85c qui sont réalisés par compression de copeaux de zinc entre deux plaques perforées respectives 86a, 86a'; 86b, 86b'; 86c, 86c', chaque couche de copeaux de zinc 85a, 85b, 85c présentant  
20 une hauteur comprise entre 7 et 10 cm.

Comme pour le dispositif représenté sur la figure 27, l'agitation du milieu liquide est assurée par l'agitateur 73 constitué de la tige verticale 74 reliée au moteur 75 qui assure la rotation de la tige verticale  
25 et de trois mobiles d'agitation 90a, 90b, 90c solidaires de la tige verticale 74 et respectivement disposés dans les zones d'agitation 92a, 92b, 92c respectivement situées au-dessus de chaque couche de zinc 85a, 85b, 85c.

Au niveau de l'entrée de liquide 57, une sonde pH 91  
30 est reliée à une pompe 92 pouvant injecter de l'acide chlorhydrique dans le conduit 63 qui débouche sur l'entrée de liquide 57 en faisant circuler l'acide à travers un conduit 93 et une vanne deux voies 931 commandée par un boîtier de commande non représenté relié  
35 à la sonde 91 et à la pompe 92.

Ainsi, si le pH est trop élevé dans la zone inférieure de l'enceinte 56, c'est-à-dire sous la

première couche de zinc 85a, une quantité d'acide chlorhydrique appropriée est injectée dans l'enceinte 56 au niveau de l'entrée de liquide 57.

5 Dans chaque zone d'agitation 92a, 92b, 92c, une sonde pH respective 93a, 93b et 93c mesure le pH et est reliée à un boîtier 94 lui-même relié à une pompe d'injection d'acide chlorhydrique 95.

10 Si l'une ou les sondes 93a, 93b, 93c détectent une augmentation de pH, la pompe 95 commandée par le boîtier 94 envoie une quantité d'acide chlorhydrique appropriée à travers un conduit principal 96 et le conduit 97a, 97b et/ou 97c reliant le conduit 96 à la zone d'agitation 92a, 92b, 92c dans laquelle la sonde pH respective 93a, 93b, 93c a détecté une augmentation  
15 de pH.

Chaque conduit 97a, 97b, 97c comporte une vanne deux voies correspondante 94a, 94b, 94c commandée par le boîtier 94 et permettant à l'acide chlorhydrique circulant dans le conduit 97a, 97b, 97c, d'être injecté  
20 dans la zone d'agitation correspondante 92a, 92b, 92c.

Enfin, un détecteur de nitrates 98 permet de mesurer à tout moment pendant le traitement la quantité de nitrates présents dans la zone supérieure de l'enceinte 56 du dispositif de l'invention.

25 En référence à la figure 32, la première enceinte de traitement 56 du dispositif de l'invention selon un troisième mode de réalisation comporte sept couches de zinc 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g réalisées de la même façon que les couches de zinc 85a, 85b, 85c du dispositif de l'invention représentés sur la figure 31.  
30

Le dispositif représenté sur la figure 32 comporte sept mobiles d'agitation correspondants 100 a, 100 b, 100c, 100 d, 100 e, 100 f, 100 g, respectivement disposés dans chaque zone d'agitation 99a1, 99b1, 99c1, 99d1, 99e1, 99f1, 99g1 située au-dessus de chaque couche de  
35 zinc correspondant 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g.

Le système d'ajustement du pH dans l'enceinte 56 est identique à celui représenté sur la Figure 30 à ceci près que les sondes pH 93a, 93b, 93c et les conduits d'alimentation en acide respectifs 97a, 97b, 97c sont  
5 disposés dans une zone d'agitation sur deux.

Le système d'ajustement du pH au niveau de la partie inférieure de l'enceinte 56 n'est pas représentée sur la figure 32 mais peut être présent et disposée de la même façon que sur le dispositif représenté en figure 30.

10 Comme pour les premier et second modes de réalisation de l'invention, la recirculation du liquide est assurée par la pompe 59 les premier 66, troisième 67, quatrième 64 et cinquième 63 conduits et l'entrée du liquide à traiter 61 dans l'enceinte 56 est assurée par  
15 le sixième conduit 62, la vanne trois voies 60 et le cinquième conduit 63.

Le dispositif représenté sur la figure 32 comporte une sortie de liquide 103 indépendante du système de recirculation du liquide qui débouche dans un conduit 105  
20 à travers lequel le liquide traité 68 circule lorsqu'une vanne deux voies 104 disposée au niveau du conduit 105 est ouverte, la commande de la vanne deux voies 104 n'étant pas représentée sur la figure 32.

Le liquide traité 68 peut comporter une certaine  
25 quantité de zinc en solution provenant de la présence des copeaux de zinc dans l'enceinte 56 et de la circulation du liquide à travers les couches de zinc 99a à 99g.

Or, les procédés et dispositifs de l'invention ont pour but d'assainir un liquide chargé en nitrates sans le  
30 polluer par d'autres composants afin qu'il soit non nuisible pour l'environnement.

Ainsi, pour réduire la quantité de zinc en solution éventuellement présent dans la solution traitée 68, le dispositif de l'invention 55 selon un troisième mode de  
35 réalisation comporte en outre une deuxième enceinte de traitement 106 reliée à la première enceinte 56 par le conduit 105.

La deuxième enceinte de traitement 106 d'un volume de 11 comporte trois électrodes cathodiques 108a, 108b, 108c et quatre électrodes anodiques 109a, 109b, 109c, 109d qui sont alternativement et transversalement disposées dans  
5 l'enceinte 106 sur toute la largeur de l'enceinte 106 en formant six cellules d'électrolyse respectives 110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f de même hauteur et régulièrement réparties sur toute la hauteur de l'enceinte 106.

10 Le liquide traité 68 dans la première enceinte 56 circule dans le conduit 105 et pénètre dans la partie inférieure de l'enceinte 107 en traversant une première entrée de liquide 111 puis circule dans l'enceinte 106 depuis la partie inférieure de l'enceinte 106 en  
15 traversant les six cellules d'électrolyse 110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f jusqu'à la partie supérieure de l'enceinte 106 comportant une sortie de liquide 112.

La circulation du liquide à travers les cellules d'électrolyse de l'enceinte 107 est assurée par une pompe  
20 à recirculation 113.

Ainsi, le liquide sort de l'enceinte par la sortie 112 et circule dans un conduit 112a via une vanne trois voies 114, dans les conduits 114a et 113a puis pénètre de nouveau dans l'enceinte 107 par une deuxième entrée de  
25 liquide 115 disposée également dans la partie inférieure de l'enceinte 107.

Le liquide peut ainsi circuler plusieurs fois à travers la série de cellules électrolyse dans l'enceinte 107 et le débit de la pompe est d'environ 0,5 m/s.

30 Au niveau de la partie supérieure de l'enceinte 106, une sonde pH 120 est reliée à un boîtier 121 qui commande une pompe à injection 122 de soude qui, lorsque la sonde 120 détecte une baisse de pH, circule dans un conduit 122 débouchant dans la partie supérieure de l'enceinte 106.

35 En référence à la figure 33 qui est un agrandissement de la partie cerclée de la figure 32 et qui représente deux cellules d'électrolyse 110c, 110d, l'électrode

cathodique 108b est réalisée par compression de grains de charbon entre deux plaques perforées 116b, 116b' dans lesquels une plaque métallique perforée 117 est enfoncée en étant reliée au pôle négatif d'un générateur de courant non représenté.

Les électrodes anodiques 109b, 109c sont réalisées par compression de copeaux de zinc entre deux plaques perforées respectivement 118a, 118a'; 118b, 118b' et une plaque métallique perforée 119b, 119c est enfoncée dans les copeaux de zinc en étant reliée au pôle positif du générateur de courant.

Les plaques perforées 118a, 118a'; 118b, 118b'; 116b, 116b' se présentent sous la forme de tamis permettant d'éviter que soit des grains de charbon, soit des copeaux de zinc ne se retrouve dans la solution.

Le générateur délivre une tension d'environ 2 Volts pour un courant compris entre 1,5 et 1,8 Ampères par litre de solution.

Bien entendu, la structure des électrodes anodiques et cathodiques décrites en référence à la figure 33 s'appliquent à toutes les électrodes représentées sur la figure 32.

Le tableau 4 représente les résultats en terme de réduction de la concentration de zinc dans l'enceinte 106 en fonction du pH de la solution circulant dans les cellules d'électrolyse 110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f, de la concentration initiale en zinc dans le liquide 68 et de la géométrie de l'électrode anodique.

30

35



Essai n°	Co en zinc	pH	Géométrie de l'électrode anodique	Géométrie de l'électrode cathodique	C finale en zinc	Remarques
1	8g/L	4,5-5	plaque	volumique	-	Essai arrêté au bout de 90 min (forte odeur de Chlore)
2	8g/L	10-10,5	plaque	volumique	-	Une grande partie de Zn reste sous forme de dépôt au fond de l'enceinte
3	1g/L	10-10,5	plaque	volumique	-	Au bout de 5 heures il reste un dépôt de zinc au fond de l'enceinte
4	8g/L	4,5-5	volumique	volumique	3g/L	Modification de l'aspect des copeaux de zinc
5	8g/L	10-10,5	volumique	volumique	15mg/L	Durée de l'essai 4 heures - pas de dépôt de zinc au fond

Tableau 4

L'électrode cathodique utilisée dans les cinq essais correspond à celle décrite précédemment en référence aux figures 32 et 33.

En ce qui concerne la géométrie de l'électrode anodique, l'électrode anodique mentionnée comme 'plaque' dans le Tableau 4 consiste en une simple plaque de zinc perforée reliée au pôle + du générateur.

Pour les essais 4 et 5, l'électrode anodique utilisée et mentionnée comme 'volumique' correspond à celle décrite précédemment en référence aux figures 32 et 33.

L'essai n°1 a été arrêté au bout de 90 minutes à cause d'une forte odeur de chlore qui se dégageait de l'enceinte 106, l'essai n°2 n'a pas donné de résultat probant puisque du zinc est retrouvé sous forme de dépôt au fond de l'enceinte 106 et de la même façon pour l'essai n°3, au bout de 5 heures de traitement, un dépôt de zinc s'est constitué au fond de l'enceinte 106.

En revanche l'essai n°4 dans lequel la concentration initiale en zinc dans le liquide 68 est de 8 g/L a permis, à un pH compris entre 4,5 et 5 et en travaillant avec des électrodes anodiques et cathodiques volumiques, d'aboutir à une solution dans laquelle la concentration en zinc est de 3g/L. Il a été cependant remarqué au cours de cet essai une modification de l'aspect des copeaux de zinc constituant l'électrode anodique.

En ce qui concerne l'essai n°5, pour une concentration initiale en zinc de 8 g/L dans le liquide 68, un pH compris entre 10 et 10,5 et des électrodes anodiques et cathodiques conformes à celles décrites en référence à la figure 33, la concentration finale en zinc est de 15 mg/L au bout de quatre heures.

Il apparaît qu'il est donc nécessaire de travailler avec des électrodes anodiques et cathodiques conformes à celles décrites en référence aux figures 32 et 33 et que le pH de la solution traversant les cellules d'électrolyse 110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 100f soit de préférence supérieur à 7.

Ainsi, le dispositif 55 de l'invention permet, dans la première enceinte 56, de réduire considérablement la quantité de nitrates présents dans les eaux de drainage et dans la deuxième enceinte 106, qui est en série avec la première enceinte 56, d'éliminer le zinc résiduel pouvant rester en solution dans la solution traitée 68, ce qui permet très avantageusement d'obtenir une solution

de concentration en nitrates et en zinc tout à fait convenable pour être rejetée dans l'environnement.

Comme décrit précédemment, le procédé et le dispositif de l'invention permettent de réduire la  
5 concentration en nitrates à une valeur inférieure à 50 mg/L, cette valeur correspondant au seuil de potabilité qui était fixé en France, le seuil de potabilité étant à présent fixé à 25 mg/L.

Naturellement, la concentration en nitrates obtenue  
10 par le procédé et le dispositif de l'invention étant bien inférieure à 50 mg/L, l'invention s'applique également à des seuils de potabilité fixés à une valeur inférieure à 50 mg/L.

Bien entendu, le dispositif de l'invention ne se  
15 limite pas aux modes de réalisation décrit précédemment et en particulier le dispositif 55 peut comporter une multitude de couches de zinc, de préférence d'épaisseur limitée et de la même façon, le dispositif 106 peut comporter une multitude de cellules d'électrolyse.

Aussi, le volume de l'enceinte 106 peut être  
20 identique au volume de l'enceinte 56 ce qui permet avantageusement de vider intégralement le liquide contenu dans l'enceinte 56 dans l'enceinte 106.

De plus, selon les volumes des première 56 et  
25 deuxième 106 enceintes, l'homme du métier adaptera un débit optimum de circulation du liquide pour chacun de ces dispositifs.

Enfin, la deuxième enceinte de traitement 106, bien que présentée comme réduisant la quantité de zinc dans le  
30 liquide 68 préalablement traité dans l'enceinte 56 de réduction des nitrates, peut être utilisé indépendamment de l'enceinte 56 pour réduire ou éliminer, de façon générale, le zinc contenu dans tout milieu liquide traité ou non préalablement.

### REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement par voie chimique d'un  
5 milieu liquide chargé en nitrates, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de mise en contact entre du zinc et le dit milieu liquide dont le pH est inférieur à 4.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en  
10 que le pH du dit milieu liquide est maintenu par ajustement régulier consistant à ajouter une quantité appropriée d'acide dans le milieu liquide.

3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que l'acide est de l'acide chlorhydrique.

15 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que l'ajustement de pH est effectué au moins toutes les demi-heures pendant la durée du traitement.

5. Procédé selon l'une quelconque des  
20 revendications précédentes, caractérisé en ce que la température du milieu liquide pendant l'étape de mise en contact est supérieure à 20°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des  
25 revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la température du milieu liquide est approximativement de 20°C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le zinc est sous forme de poudre.

30 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le rapport massique entre le zinc et les nitrates en solution est d'au moins 5.

9. Procédé selon l'une quelconque des  
35 revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que le milieu liquide subit une agitation.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'agitation est réalisée par des pulsations ou des mélangeurs statiques.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le milieu liquide subit une agitation d'au moins 0,55 m/s.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration initiale en nitrates dans le milieu liquide est supérieure à 25 mg/L.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration initiale en nitrates dans le milieu liquide est supérieure à 50 mg/L.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le zinc est sous forme de copeaux.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que les copeaux de zinc sont dégraissés et rincés à l'eau distillée.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que la surface de contact du zinc avec le milieu liquide est d'au moins 0,0156 m<sup>2</sup>/L.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la surface de contact du zinc avec le milieu liquide est d'environ 0,25 m<sup>2</sup>/L.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédente, caractérisé en ce que le milieu liquide est constitué par des eaux de drainage.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que la concentration en nitrates dans les eaux de drainage est supérieure à 1 g/L.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le débit de circulation du milieu liquide au contact du zinc est supérieur à 0,005 m/s.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le débit de circulation du milieu liquide au contact du zinc est d'environ 0,01 m/s.

22. Procédé selon l'une quelconque des  
5 revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape d'électrolyse du milieu liquide.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que l'étape d'électrolyse consiste à faire circuler  
10 le milieu liquide (68) dans au moins une cellule d'électrolyse (110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f) dans laquelle un courant circule entre deux électrodes respectivement anodique (109a, 109b, 109c, 109d) et cathodique (108a, 108b, 108c).

24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que chaque électrode cathodique (108a, 108b, 108c) est réalisée par compression de grains de charbons entre deux plaques perforées (116b, 116b') dans lesquels au moins un moyen formant électrode (117) est enfoncé en  
15 étant relié au pôle négatif d'un générateur.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 ou 24, caractérisé en ce que l'électrode anodique (109a, 109b, 109c, 109d) est réalisée par compression de copeaux de zinc entre deux  
25 plaques perforées (118a, 118a', 118b, 118b') dans lesquels au moins un moyen formant électrode (119b, 119c) est enfoncé en étant reliée au pôle positif d'un générateur.

26. Procédé selon l'une quelconque des  
30 revendications 23 à 25, caractérisé en ce que le milieu liquide (68) circule dans au moins six cellules d'électrolyse (110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f).

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 26, caractérisé en ce que le pH du  
35 milieu liquide est maintenu supérieur à 5 et de préférence égal à 10 pendant toute la durée de l'étape d'électrolyse.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 27, caractérisé en ce que le potentiel appliqué entre les électrodes anodique (109a, 109b, 109c) et cathodique (108a, 108b, 108c) est d'environ 2 Volts pour un courant compris entre 1,5 et 1,8 Ampères par litre de solution traitée.

29. Dispositif de traitement par voie chimique d'un milieu liquide chargé en nitrates, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une enceinte de réduction des nitrates (56) comportant une entrée de liquide (57), au moins une couche de zinc (70, 85a, 85b, 85c, 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g), un moyen de circulation du dit milieu liquide (59) à travers la dite couche de zinc et une sortie du milieu liquide (58) de l'enceinte (56) et en ce que le pH dudit milieu liquide est inférieur à 4.

30. Dispositif selon la revendication 29, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un régulateur de pH (93a, 93b, 93c, 94, 95) permettant de maintenir le milieu liquide à un pH inférieur à 4.

31. Dispositif selon la revendication 30, caractérisé en ce que l'enceinte de réduction des nitrates (56) est verticalement disposée et comporte au moins une couche de zinc (70, 85a, 85b, 85c, 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g) qui est transversalement disposée sur toute la largeur de l'enceinte 56 et qui est réalisée par compression de copeaux de zinc entre deux plaques perforées (71, 72, 86a, 86a', 86b, 86b', 86c, 86c'), en ce que l'entrée de liquide (57) est disposée dans la partie inférieure de l'enceinte (56), en ce que la sortie de liquide (58) est disposée dans la partie supérieure de l'enceinte (56) et en ce que la dispositif comporte en outre une pompe à recirculation (59) permettant d'assurer la circulation et recirculation du liquide depuis l'entrée (57) jusqu'à la sortie (58) en traversant toutes les couches de zinc (70, 85a, 85b, 85c, 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g).

32. Dispositif selon l'une des revendications 29 à 31, caractérisé en ce que la hauteur de chaque couche de zinc (70, 85a, 85b, 85c, 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g) est inférieure à 10 cm.

5 33. Dispositif selon l'une quelconque des revendication 29 à 32, caractérisé en ce que l'enceinte (56) comporte un système d'agitation du liquide (75) permettant d'agiter le liquide circulant dans l'enceinte (56) au dessus de chaque couche de zinc (70, 85a, 85b,  
10 85c, 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g) en formant une zone d'agitation correspondante (78, 92a, 92b, 92c, 99a1, 99b1, 99c1, 99d1, 99e1, 99f1, 99g1).

34. Dispositif selon la revendication 33, caractérisé en ce que la vitesse d'agitation du liquide  
15 dans chaque zone d'agitation (78, 92a, 92b, 92c, 99a1, 99b1, 99c1, 99d1, 99e1, 99f1, 99g1) est environ de 0,85 m/s.

35. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 33 ou 34, caractérisé en ce qu'au moins  
20 une zone d'agitation sur deux est reliée au régulateur de pH.

36. Dispositif selon la revendication 35, caractérisé en ce que le régulateur de pH comporte au moins une sonde (93a, 93b, 93c) mesurant le pH dans la  
25 zone d'agitation correspondante (78, 92a, 92b, 92c, 99a1, 99b1, 99c1, 99d1, 99e1, 99f1, 99g1), un boîtier de commande (94) et une pompe à circulation d'acide (95).

37. Dispositif selon la revendication 36, caractérisé en ce que le régulateur pH maintient le pH  
30 dans la zone d'agitation correspondante entre 2 et 3.

38. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 29 à 37, caractérisé en ce que la vitesse de circulation du liquide dans l'enceinte (56) est d'environ 0,01 m/s.

35 39. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 31 à 38, caractérisé en ce que



l'enceinte (56) comporte au moins trois couches de zinc (70, 85a, 85b, 85c, 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g).

40. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 29 à 39, caractérisé en ce qu'il comprend  
5 en outre une enceinte de réduction du zinc (106) dans lequel circule le liquide (68) en sortie de l'enceinte de réduction des nitrates (56).

41. Dispositif selon la revendication 40, caractérisé en ce que l'enceinte de réduction du  
10 zinc (106) comprend au moins une cellule d'électrolyse (110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f).

42. Dispositif selon la revendication 41, caractérisé en ce que chaque électrode cathodique (108a, 108b, 108c) des cellules d'électrolyse respectives  
15 (110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f) est réalisée par compression de grains de charbons entre deux plaques perforées (116b, 116b') et en ce qu'au moins un moyen formant électrode (117) est enfoncé dans les grains de charbon et reliée au pôle négatif d'un générateur de  
20 courant.

43. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 41 ou 42, caractérisé en ce que chaque électrode anodique (109a, 109b, 109c, 109d) des cellules d'électrolyse respectives (110a, 110b, 110c, 110d,  
25 110e, 110f) est réalisée par compression de copeaux de zinc entre deux plaques perforées (118a, 118a'; 118b, 118b') et en ce qu'au moins un moyen formant électrode (119b, 119c) est enfoncé dans les copeaux de zinc et reliée au pôle positif d'un générateur de  
30 courant.

44. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 41 à 43, caractérisé en ce que l'enceinte de réduction du zinc (106) comprend au moins trois cellules d'électrolyse (110a, 110b, 110c, 110d,  
35 110e, 110f).

45. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 42 à 44, caractérisé en ce que l'enceinte

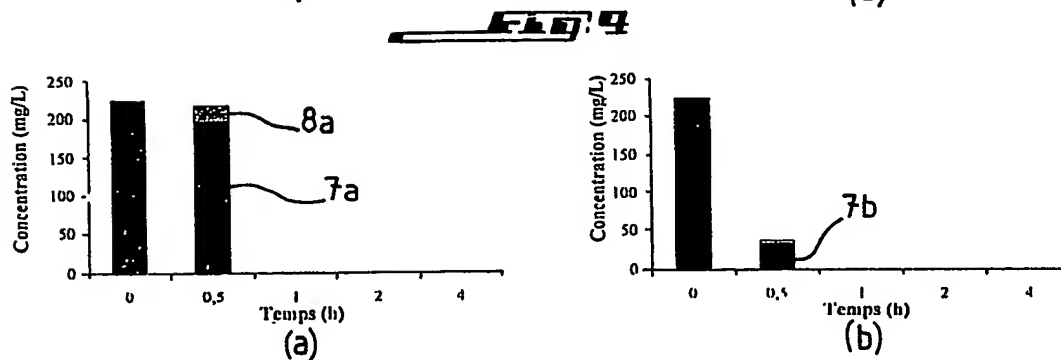
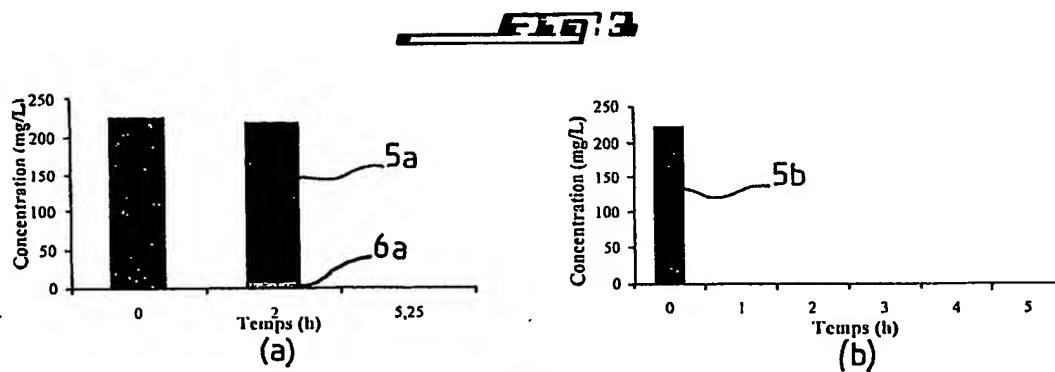
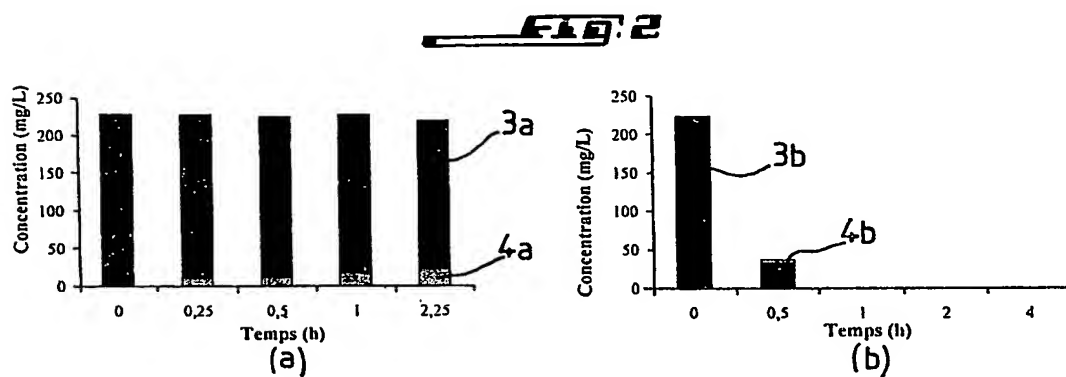
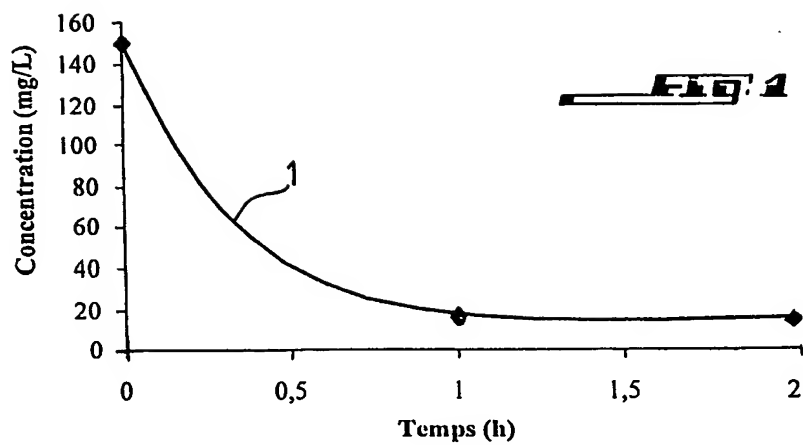
de réduction du zinc (106) est verticale et les électrodes anodiques (109a, 109b, 109c, 109d) et cathodiques (108a, 108b, 108c) formant les cellules d'électrolyse correspondantes (110a, 110b, 110c, 110d, 5 110e, 110f) sont transversalement disposées sur toute la largeur de l'enceinte (106) de façon que tout le liquide circulant dans l'enceinte (106) traverse les cellules d'électrolyse, en ce que l'entrée du liquide (111, 115) est disposée dans la partie inférieure de 10 l'enceinte (106), en ce que la sortie de liquide (112) est disposée dans la partie supérieure de l'enceinte (106) et en ce que le dispositif de l'invention comporte en outre une pompe à recirculation (113) permettant d'assurer la circulation 15 et recirculation du liquide depuis l'entrée (111, 115) jusqu'à la sortie (112) en traversant toutes les cellules d'électrolyse (110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f).

46. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 40 à 45 caractérisé en ce qu'il comprend 20 un régulateur de pH maintenant le pH du milieu liquide circulant dans l'enceinte de réduction du zinc (106) à un pH supérieur à 7.

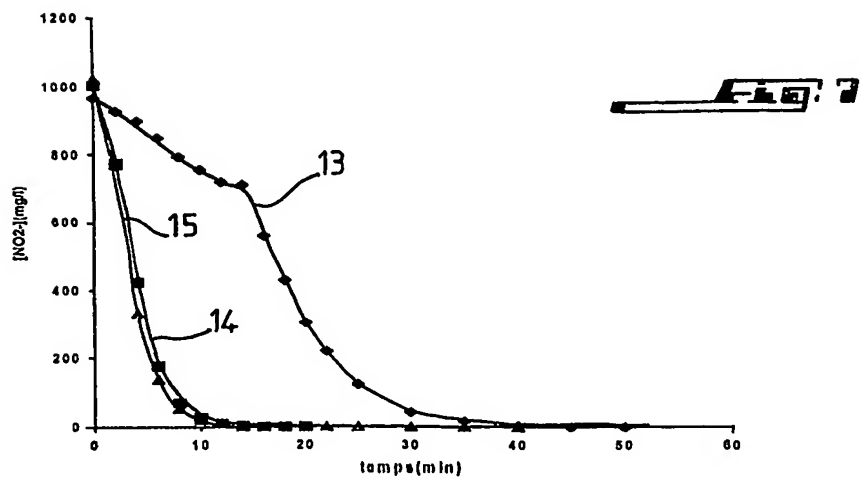
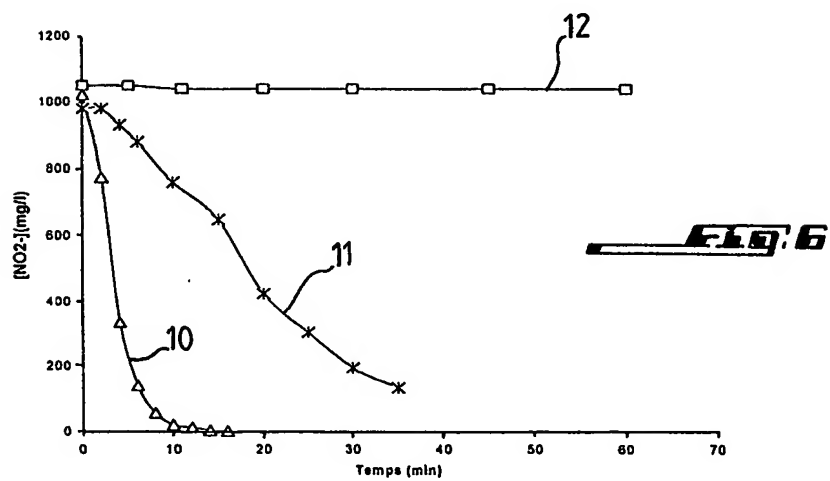
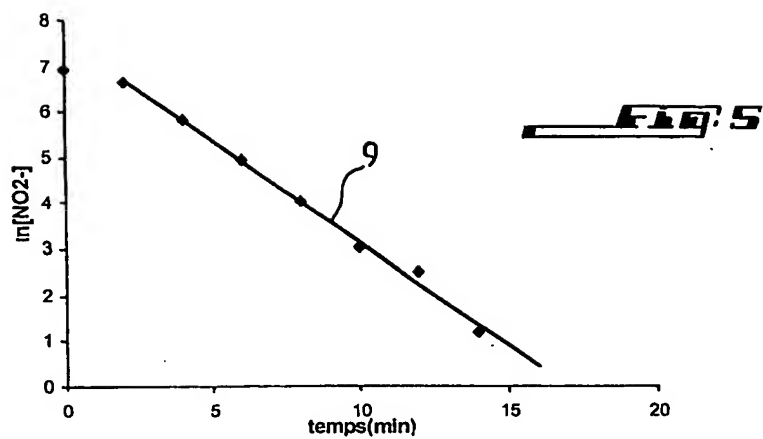
47. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 28 et du dispositif selon l'une 25 quelconque des revendications 29 à 46 pour traiter tout milieu liquide chargé en nitrates.

48. Utilisation selon la revendication 47, dans laquelle le milieu liquide est constitué par des eaux de drainage de cultures.

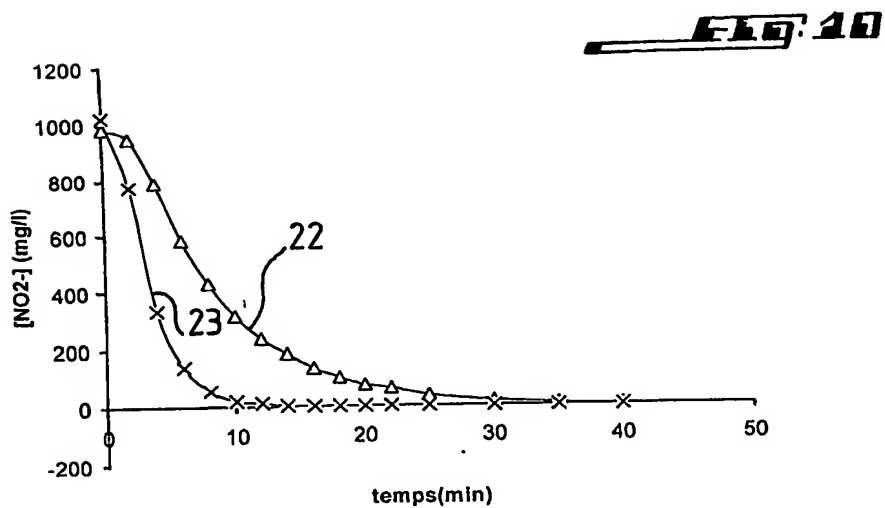
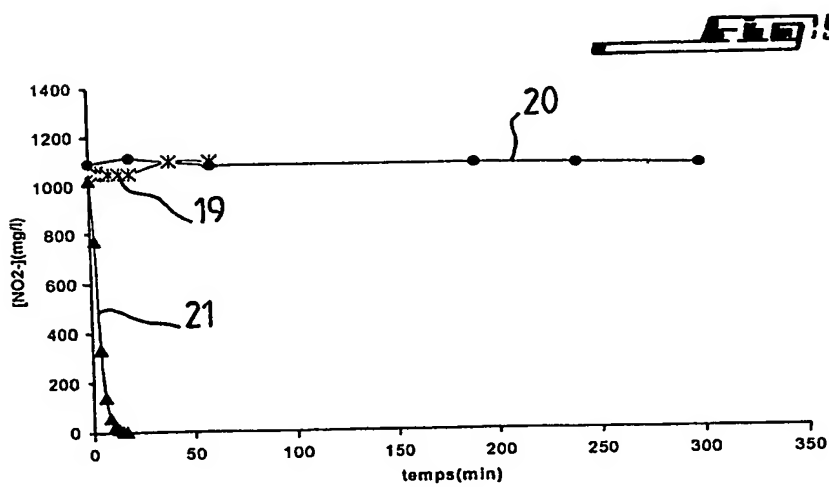
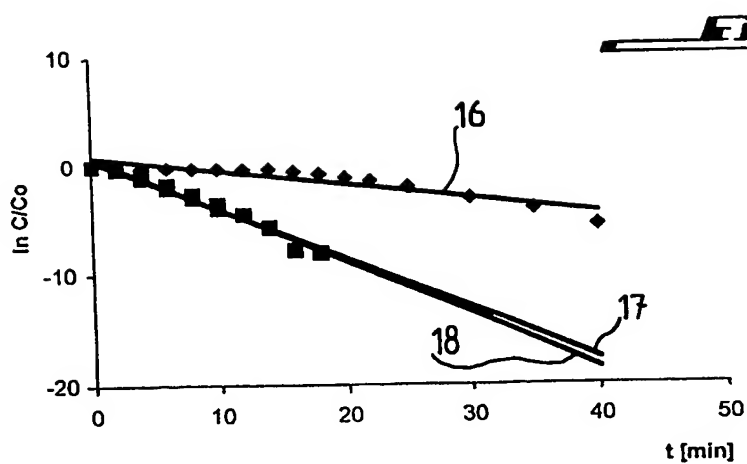
1/14



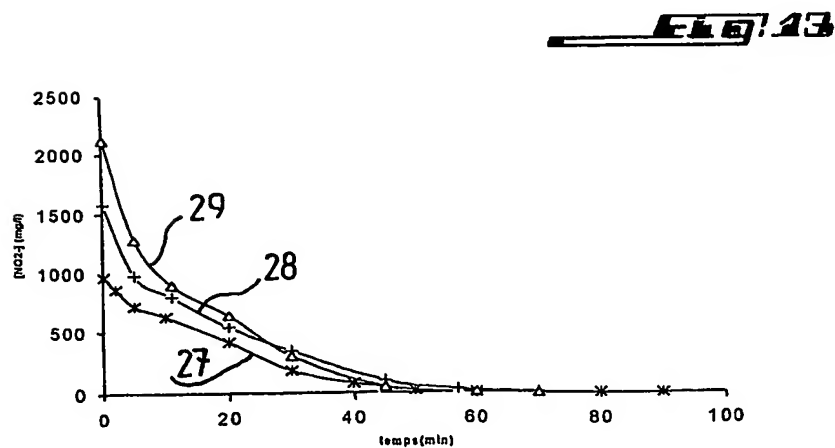
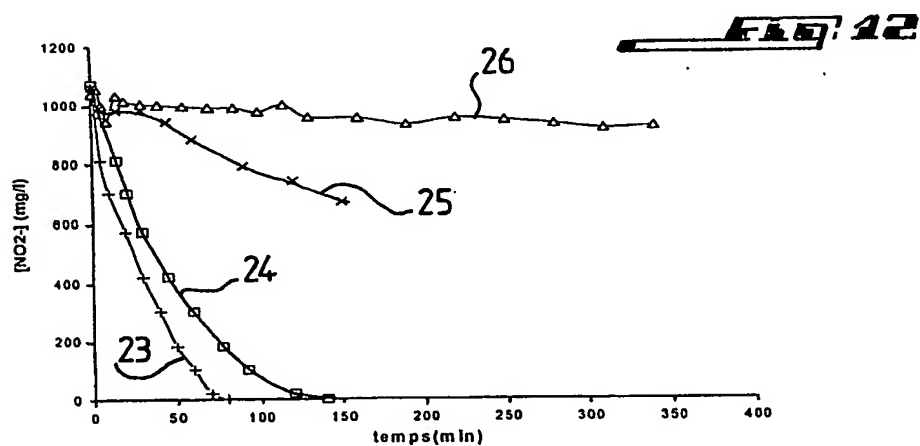
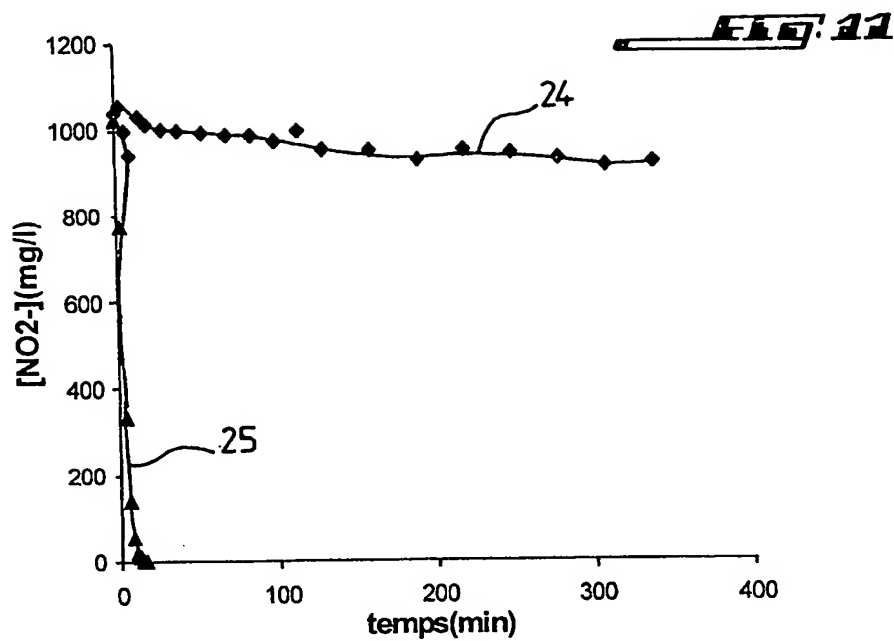
2/14



3/14

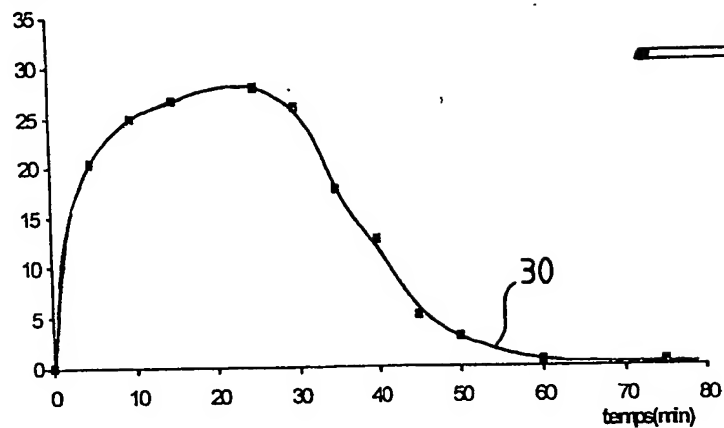


4/14

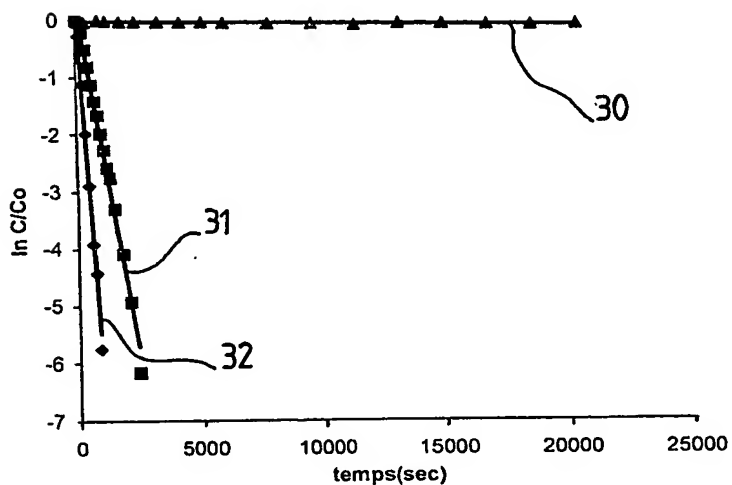


5/14

$[\text{NO}_2](\text{mg/l})/10$

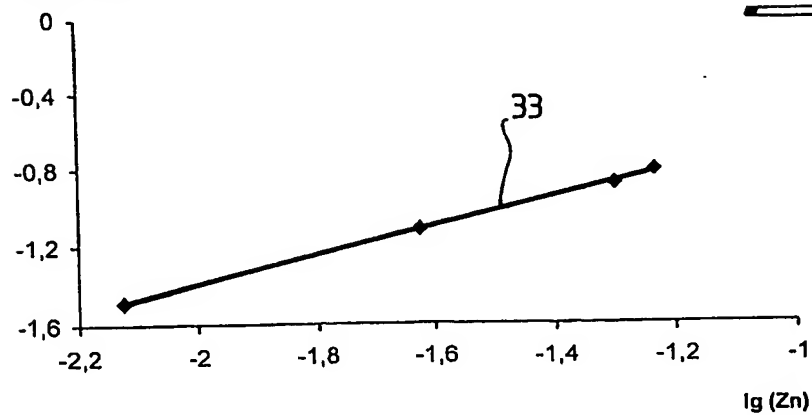


**FIG. 14**



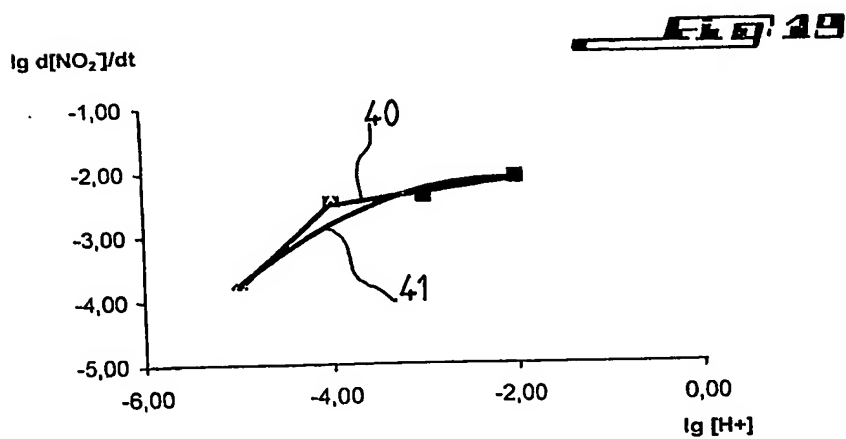
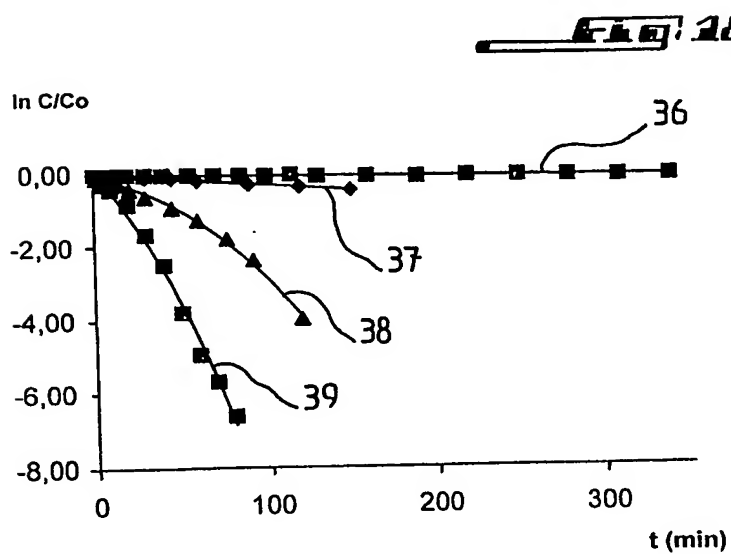
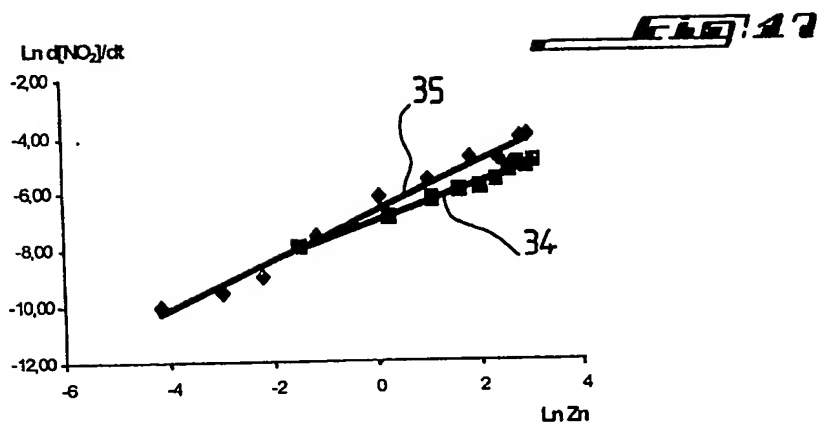
**FIG. 15**

$\lg d[\text{NO}_2]/dt$



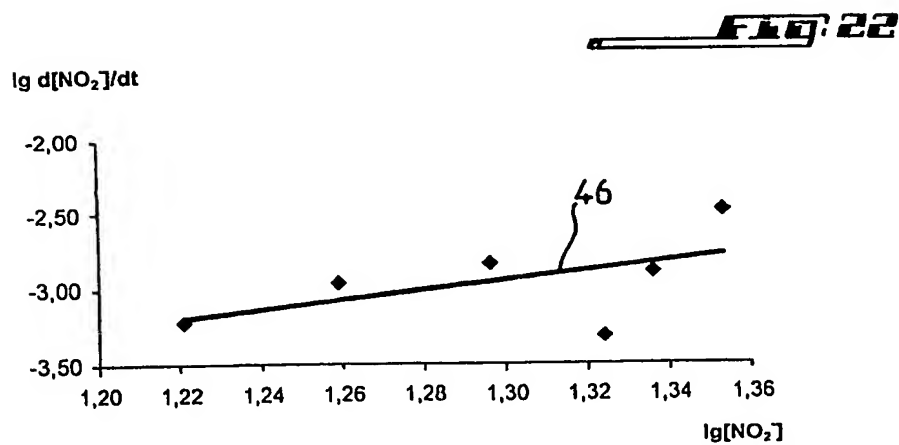
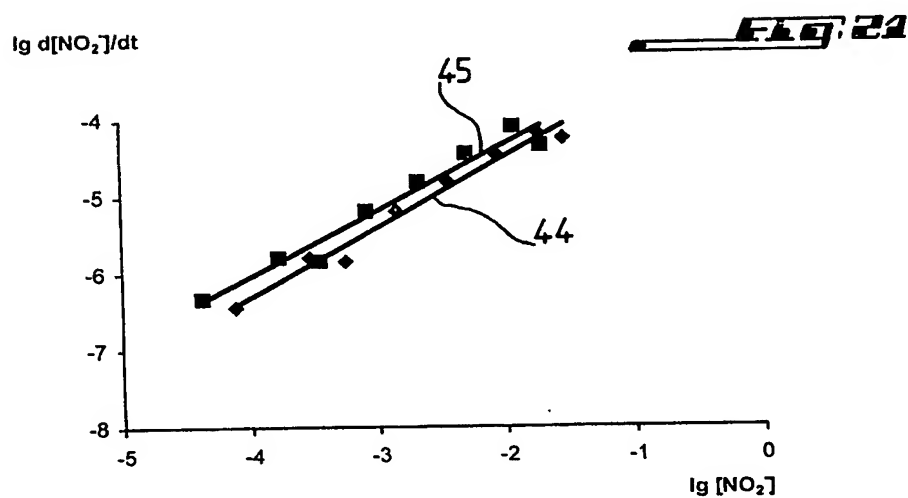
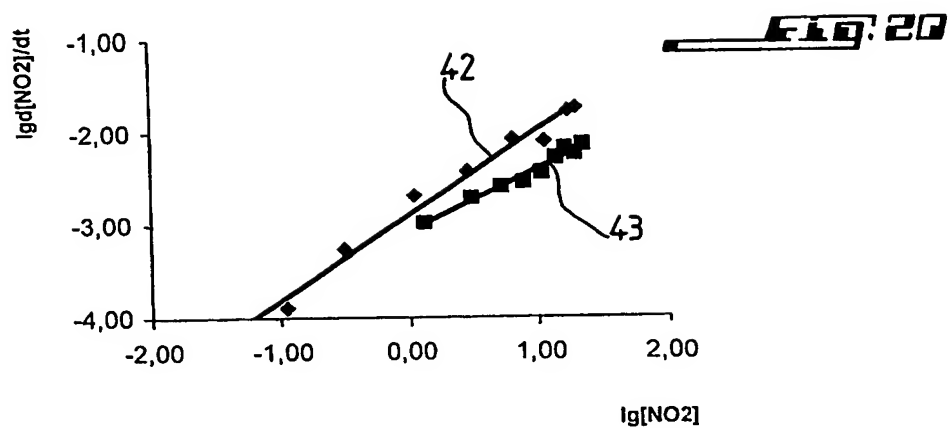
**FIG. 16**

6/14



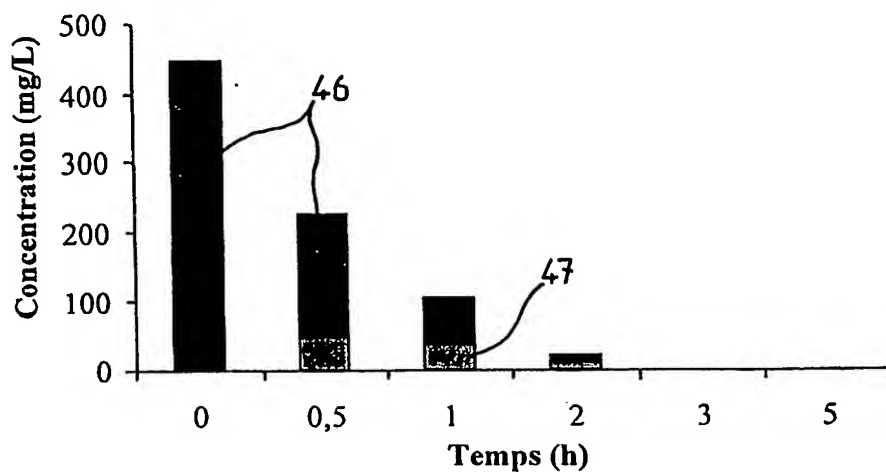


7/14

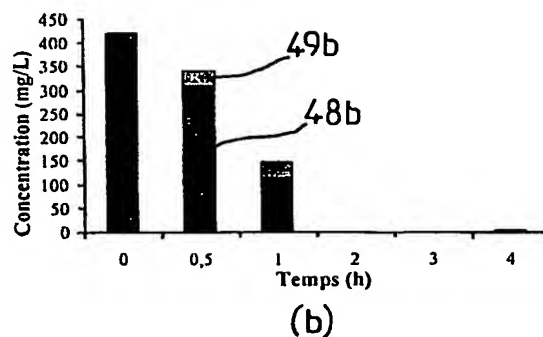
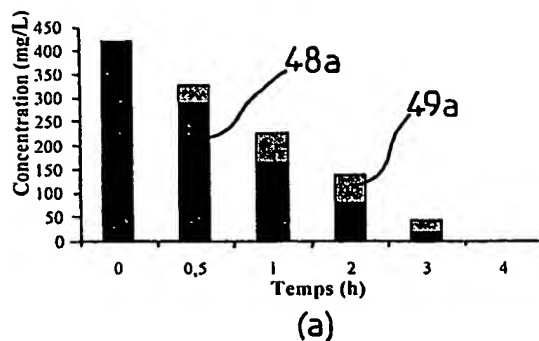


8/14

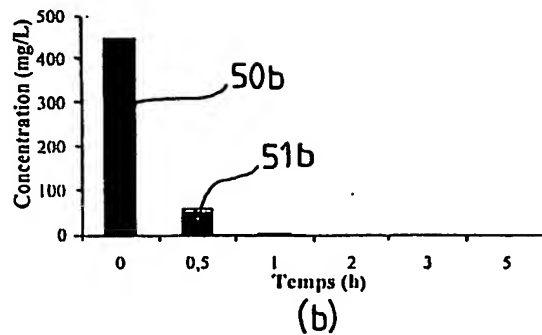
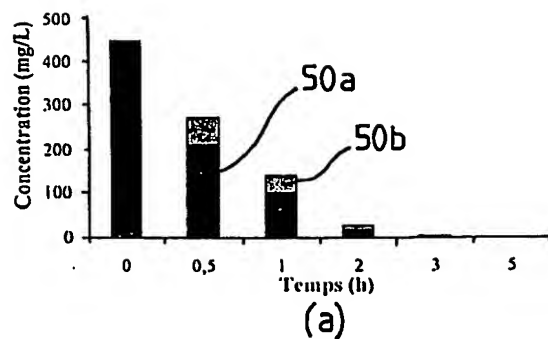
**FIG. 23**



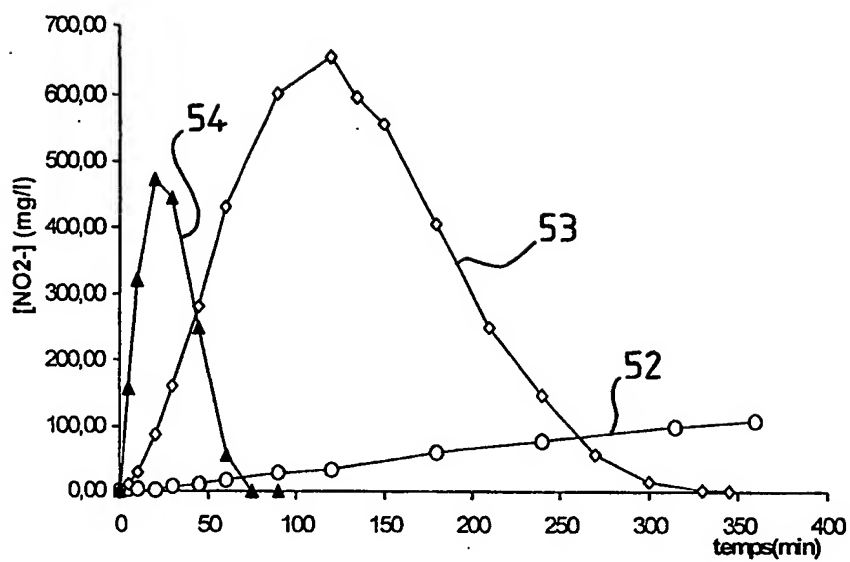
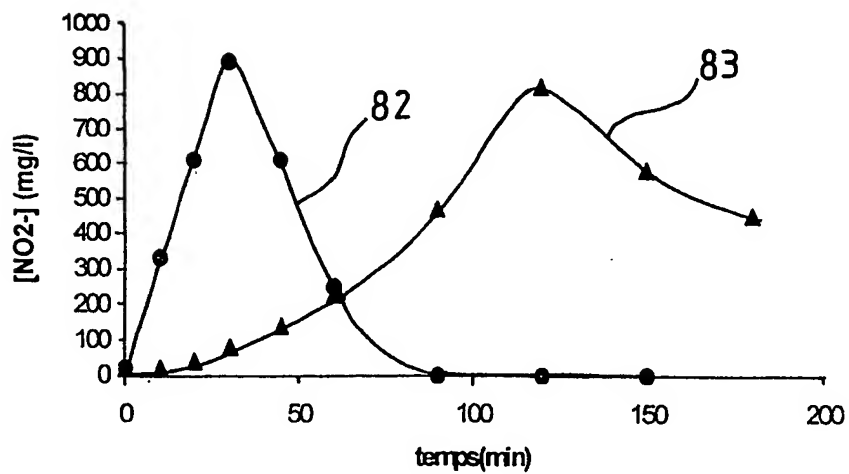
**FIG. 24**

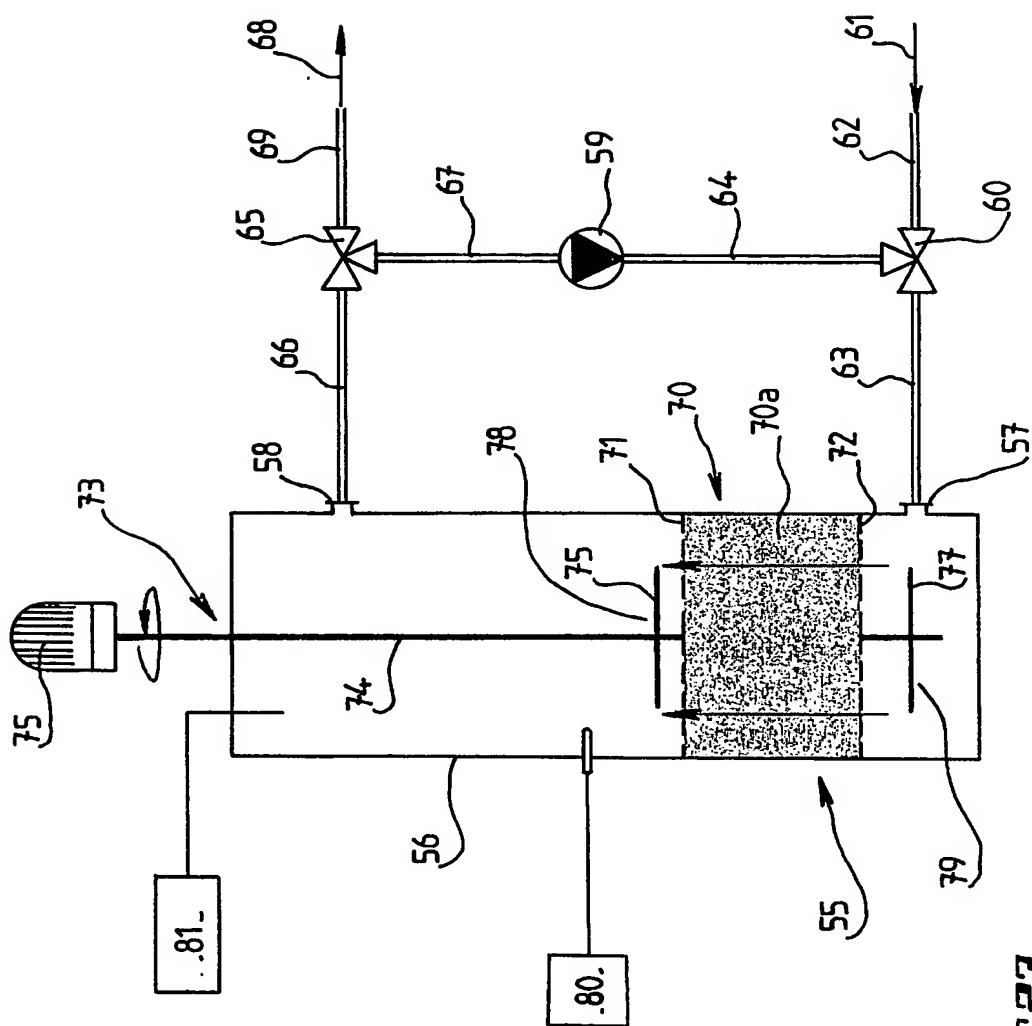


**FIG. 25**



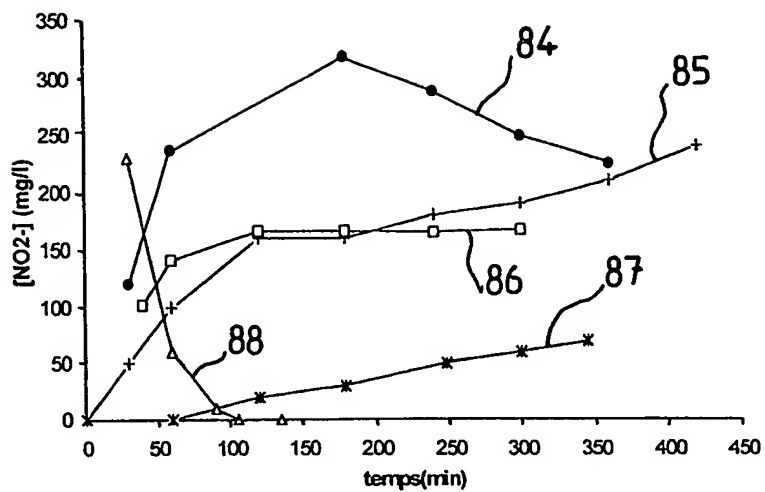
9/14

**FIG. 26****FIG. 28**

$$\frac{10}{14}$$


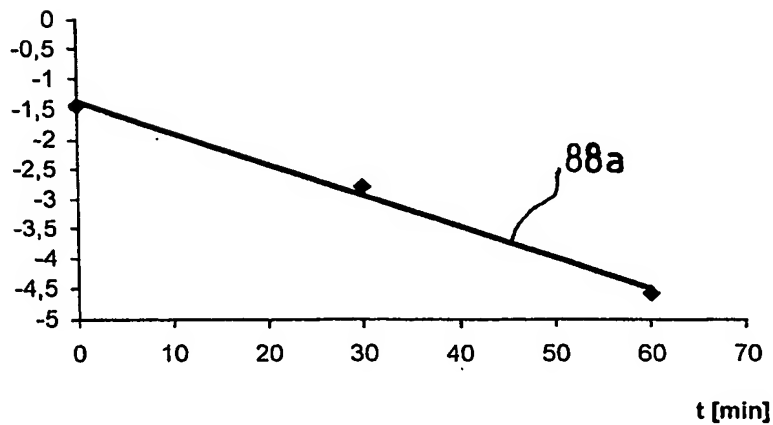
11/14

**FIG. 29**



**FIG. 30**

ln C/Co



12/14

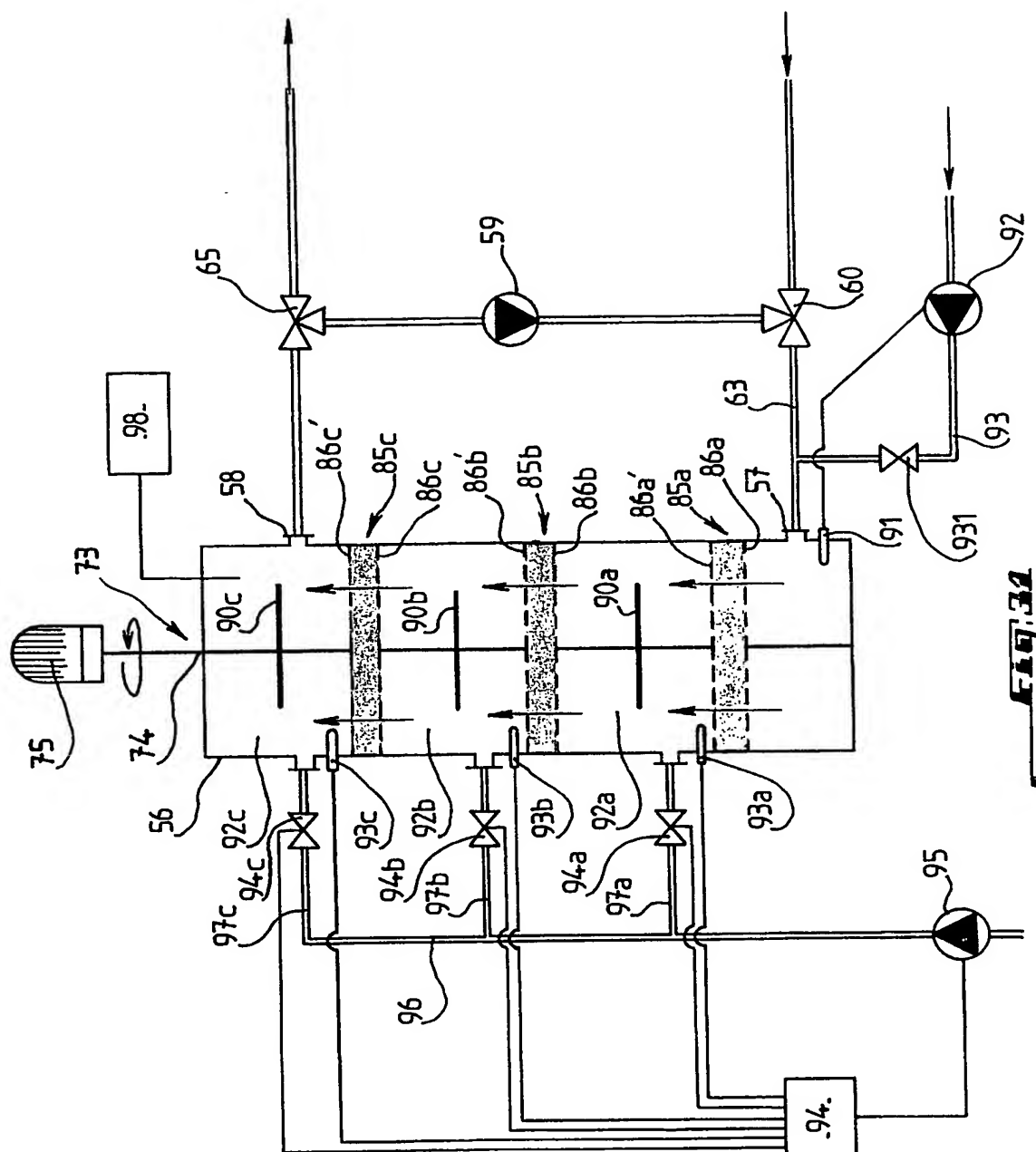
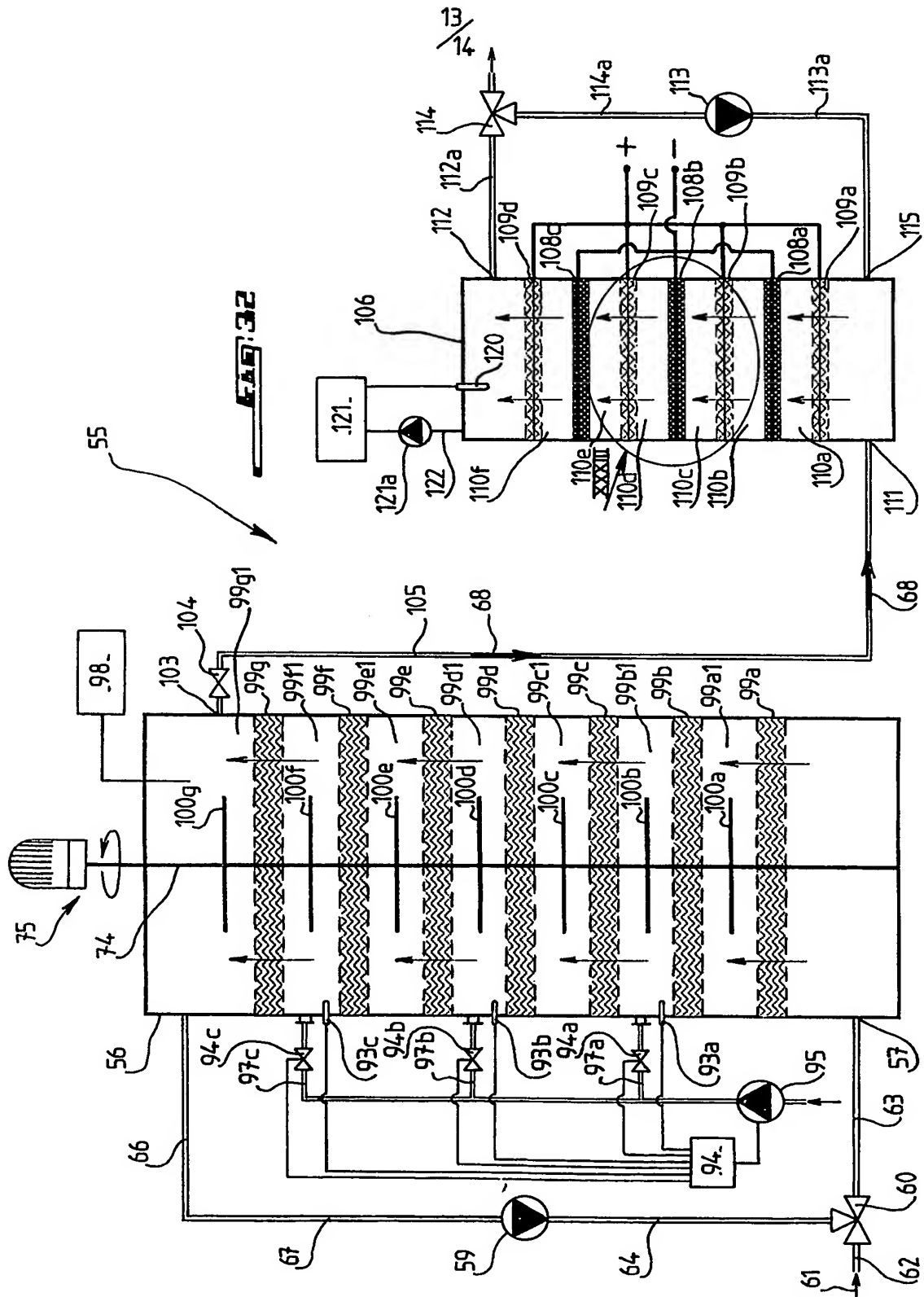


FIG. 31



14/14

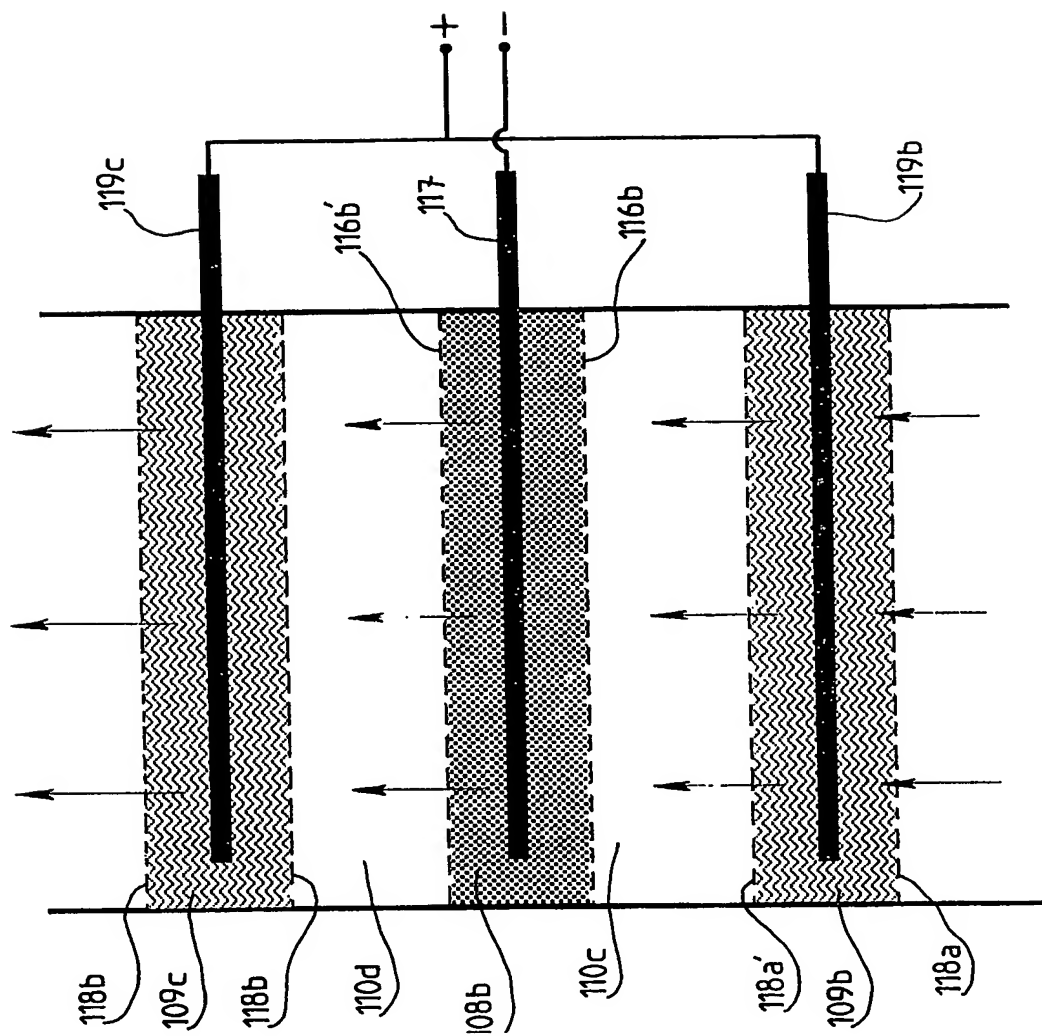


FIG. 33



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/002528A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C02F1/70

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 030 520 A (MARCZAK STANISLAW ET AL) 29 February 2000 (2000-02-29) the whole document	1-48
A	US 5 951 869 A (HESKETT DON E) 14 September 1999 (1999-09-14) the whole document	1-48
A	US 5 266 174 A (MATTUS ALFRED J) 30 November 1993 (1993-11-30) the whole document	1-48
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 March 2005

Date of mailing of the international search report

17/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Liebig, T

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/002528

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>HUANG C-P ET AL: "Nitrate reduction by metallic iron" WATER RESEARCH, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 32, no. 8, 1 August 1998 (1998-08-01), pages 2257-2264, XP004133849 ISSN: 0043-1354 the whole document</p> <p>-----</p>	1-48

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
information on patent family members

International Application No  
**PCT/FR2004/002528**

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6030520	A	29-02-2000	AT 245125 T	15-08-2003
			AU 6951998 A	13-11-1998
			CA 2286853 A1	29-10-1998
			DE 69816450 D1	21-08-2003
			DE 69816450 T2	22-04-2004
			EP 0989958 A1	05-04-2000
			ES 2203941 T3	16-04-2004
			JP 2001522298 T	13-11-2001
			WO 9847818 A1	29-10-1998
US 5951869	A	14-09-1999	US 5833859 A	10-11-1998
			US 5599454 A	04-02-1997
			US 5510034 A	23-04-1996
			US 5433856 A	18-07-1995
			US 5314623 A	24-05-1994
			US 5275737 A	04-01-1994
			US 5135654 A	04-08-1992
			US 5415770 A	16-05-1995
			US 5198118 A	30-03-1993
			AT 83225 T	15-12-1992
			AU 600919 B2	30-08-1990
			AU 6541086 A	07-04-1987
			DE 3687269 D1	21-01-1993
			DE 3687269 T2	01-07-1993
			EP 0238639 A1	30-09-1987
			HK 40697 A	11-04-1997
			JP 2566230 B2	25-12-1996
			JP 63501276 T	19-05-1988
			KR 9409276 B1	06-10-1994
			NO 872170 A , B,	14-01-1988
			OA 8601 A	30-11-1988
			WO 8701688 A1	26-03-1987
			AT 53563 T	15-06-1990
			AU 592948 B2	01-02-1990
			AU 4296085 A	28-11-1985
			CA 1254680 A1	23-05-1989
			DE 3578161 D1	19-07-1990
			EP 0185031 A1	25-06-1986
			HK 91494 A	09-09-1994
			JP 6030772 B	27-04-1994
			JP 61502103 T	25-09-1986
			WO 8505099 A1	21-11-1985
			US 5122274 A	16-06-1992
			US 4642192 A	10-02-1987
			US 5269932 A	14-12-1993
US 5266174	A	30-11-1993	NONE	

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/002528

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C02F1/70

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C02F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 030 520 A (MARCZAK STANISLAW ET AL) 29 février 2000 (2000-02-29) le document en entier	1-48
A	US 5 951 869 A (HESKETT DON E) 14 septembre 1999 (1999-09-14) le document en entier	1-48
A	US 5 266 174 A (MATTUS ALFRED J) 30 novembre 1993 (1993-11-30) le document en entier	1-48
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 mars 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/03/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Liebig, T

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>HUANG C-P ET AL: "Nitrate reduction by metallic iron"  WATER RESEARCH, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL,  vol. 32, no. 8, 1 août 1998 (1998-08-01),  pages 2257-2264, XP004133849  ISSN: 0043-1354  le document en entier</p>	1-48

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. de Internationale No

PCI/FR2004/002528

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6030520 A	29-02-2000	AT 245125 T	15-08-2003
		AU 6951998 A	13-11-1998
		CA 2286853 A1	29-10-1998
		DE 69816450 D1	21-08-2003
		DE 69816450 T2	22-04-2004
		EP 0989958 A1	05-04-2000
		ES 2203941 T3	16-04-2004
		JP 2001522298 T	13-11-2001
		WO 9847818 A1	29-10-1998
US 5951869 A	14-09-1999	US 5833859 A	10-11-1998
		US 5599454 A	04-02-1997
		US 5510034 A	23-04-1996
		US 5433856 A	18-07-1995
		US 5314623 A	24-05-1994
		US 5275737 A	04-01-1994
		US 5135654 A	04-08-1992
		US 5415770 A	16-05-1995
		US 5198118 A	30-03-1993
		AT 83225 T	15-12-1992
		AU 600919 B2	30-08-1990
		AU 6541086 A	07-04-1987
		DE 3687269 D1	21-01-1993
		DE 3687269 T2	01-07-1993
		EP 0238639 A1	30-09-1987
		HK 40697 A	11-04-1997
		JP 2566230 B2	25-12-1996
		JP 63501276 T	19-05-1988
		KR 9409276 B1	06-10-1994
		NO 872170 A ,B,	14-01-1988
		OA 8601 A	30-11-1988
		WO 8701688 A1	26-03-1987
		AT 53563 T	15-06-1990
		AU 592948 B2	01-02-1990
		AU 4296085 A	28-11-1985
		CA 1254680 A1	23-05-1989
		DE 3578161 D1	19-07-1990
		EP 0185031 A1	25-06-1986
		HK 91494 A	09-09-1994
		JP 6030772 B	27-04-1994
		JP 61502103 T	25-09-1986
		WO 8505099 A1	21-11-1985
		US 5122274 A	16-06-1992
		US 4642192 A	10-02-1987
		US 5269932 A	14-12-1993
US 5266174 A	30-11-1993	AUCUN	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**